

# In situ-mikrospektroskopische Untersuchungen an Pt/YSZ-Elektroden

vom Fachbereich Biologie, Chemie und Geowissenschaften  
der Justus-Liebig-Universität Gießen

zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
-Dr. rer. nat.-

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Bjoern Luerßen

geb. am 9. Juli 1972 in Gehrden

Gießen 2003

Dekan            Prof. Dr. Jürgen Janek

1. Gutachter   Prof. Dr. Jürgen Janek

2. Gutachter   Prof. Dr. Herbert Over

Arbeit eingereicht am 9. Juli 2003

Tag der mündlichen Prüfung: 7. August 2003

Arbeit veröffentlicht in der Gießener Elektronischen Bibliothek (GEB)

– D26 –

So regen wir die Ruder,  
stemmen uns gegen den Strom –  
und treiben doch stetig zurück,  
dem Vergangenen zu.

F. Scott Fitzgerald, *Der große Gatsby*





## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird das Polarisationsverhalten der Dreiphasengrenze Gas/Festelektrolyt/Metallelektrode am Beispiel der elektrochemischen Kette Pt/YSZ/Pt mit Hilfe in situ-mikrospektroskopischer Methoden (PEEM, SPEM) untersucht. Drei unterschiedlich präparierte Pt/YSZ-Proben (YSZ = mit Yttrium(III)-oxid stabilisiertes Zirkonium(IV)-oxid) werden verwendet: poröse (gesinterte) Platinpaste auf polykristallinem YSZ, mikrostrukturiertes Platin auf einkristallinem YSZ und mittels gepulster Laserdeposition (PLD) aufgebrachtes orientiertes Platin (um 30° verkippte (111)-Orientierung) auf orientiertem YSZ(111). Die elektrochemische Charakterisierung erfolgt durch Zyklovoltammetrie. Die Photoelektronen-Emissionsmikroskopie (PEEM) erlaubt im Fall der dichten mittels PLD aufgebrachten Elektroden die Beobachtung der diffusiven Verteilung von elektrochemisch gebildetem Sauerstoff auf der Elektrodenoberfläche, wenn diese anodisch polarisiert wird. Bei den im Mikro- und Nanometerbereich porösen Elektroden reichen Zeit- und Ortsauflösung hierzu nicht aus. Die chemische Identifizierung mittels Raster-Photoelektronenspektroskopie (SPEM) zeigt die Bildung von chemisorbiertem Sauerstoff (Bindungsenergie 530,4 eV). Zusätzlich kann die Dreiphasengrenze durch Abbildung einer Oberflächenreaktion als Ort des Sauerstoffausbaus nachgewiesen werden. Bei kathodischer Polarisation zeigen sich im PEEM helle Zonen, die von der Dreiphasengrenze ausgehend den Festelektrolyten bedecken. XPS-Spektren zeigen die Bildung reduzierter Zr-Spezies (bei polykristallinem YSZ:  $\text{Zr}^0$ , bei einkristallinem YSZ:  $\text{Zr}^{1+}$ ).

## Abstract

The behaviour of different types of platinum electrodes deposited on the solid electrolyte YSZ (yttria stabilized zirconia) under anodic and cathodic polarization is investigated using in situ-microspectroscopic methods (PEEM, SPEM). Three different types of electrodes are used: porous platinum paste (sintered) on polycrystalline YSZ, microstructured platinum on single crystalline YSZ, and orientated platinum (film prepared by pulsed laser deposition) on YSZ(111). The samples are characterized by cyclovoltammetry. In the case of dense platinum electrodes, photoelectron emission microscopy (PEEM) allows the observation of diffusion fronts of electrochemically generated oxygen starting from the three phase boundary. On porous electrodes, the observation is not possible due to resolution restrictions. This spillover oxygen is characterized by scanning photoelectron microscopy (SPEM) as chemisorbed oxygen (binding energy 530,4 eV). Additionally, the oxygen evolution at the three phase boundary can be imaged during the surface oxidation of carbon. During cathodic polarization bright zones on the solid electrolyte appear in PEEM starting from the three phase boundary. XPS spectra show the formation of reduced Zr species ( $\text{Zr}^0$  on polycrystalline YSZ,  $\text{Zr}^{1+}$  on single crystalline YSZ).



# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
	<b>Literatur zu Kapitel 1</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Das System Pt/YSZ/Sauerstoff</b>	<b>7</b>
2.1	Der Festelektrolyt YSZ . . . . .	7
2.2	Polarisierte Pt/YSZ-Elektroden . . . . .	10
2.3	Elektrochemisches Schwärzen von Zirkonium(IV)-oxid . . . . .	15
	<b>Literatur zu Kapitel 2</b>	<b>21</b>
<b>3</b>	<b>Heterogene Katalyse und elektrochemische Promotion</b>	<b>25</b>
3.1	Grundlagen der heterogenen Katalyse . . . . .	25
3.2	Elektrochemische Promotion . . . . .	27
3.2.1	Experimentelle Befunde . . . . .	28
3.2.2	Theoretische Überlegungen zum NEMCA-Effekt . . . . .	31
	<b>Literatur zu Kapitel 3</b>	<b>41</b>
<b>4</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>45</b>
4.1	Aufbau zur Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie . . . . .	46

<b>II</b>	<b>Inhalt</b>
4.2	Aufbau zur Röntgen-Photoelektronen-Mikroskopie . . . . . 48
4.3	Aufbau zur Zyklovoltammetrie . . . . . 55
4.4	Untersuchte Proben . . . . . 56
<b>Literatur zu Kapitel 4</b>	<b>61</b>
<b>5</b>	<b>Zyklovoltammetrie 63</b>
5.1	Theoretische Grundlagen . . . . . 63
5.1.1	Vollständig diffusionskontrollierte Reaktionen . . . . . 66
5.1.2	Vollständig irreversible Reaktionen . . . . . 69
5.1.3	Reversible, vollständig adsorptionskontrollierte Reaktionen 72
5.1.4	Einfluss kapazitiver Ströme . . . . . 74
5.1.5	Einfluss des Elektrolytwiderstandes . . . . . 75
5.1.6	Fest-Fest-Systeme . . . . . 76
5.2	Literaturüberblick für das System Pt/YSZ . . . . . 77
5.3	Ergebnisse . . . . . 81
5.3.1	Poröse Elektrode . . . . . 81
5.3.2	Mikrostrukturierte Elektrode . . . . . 85
5.4	Diskussion . . . . . 88
<b>Literatur zu Kapitel 5</b>	<b>99</b>
<b>6</b>	<b>Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie 103</b>
6.1	Funktionsweise . . . . . 104
6.2	Auflösung . . . . . 105
6.3	Topographie und Oberflächensensitivität . . . . . 109
6.4	Intensität und Kontrast . . . . . 111
6.5	Literaturüberblick . . . . . 114
6.6	Ergebnisse . . . . . 117

<b>Inhalt</b>	<b>III</b>
6.6.1 Mikrostrukturierte Elektrode . . . . .	117
6.6.2 Poröse Elektrode . . . . .	121
6.6.3 Dichte Elektroden (mittels PLD hergestellt) . . . . .	121
6.7 Auswertung und Diskussion . . . . .	126
6.7.1 Polykristalline und mikrostrukturierte Elektrode . . . . .	126
6.7.2 Mittels gepulster Laserdeposition aufgebrachte Elektrode . . . . .	144
6.8 Zusammenfassung . . . . .	149
<b>Literatur zu Kapitel 6</b>	<b>151</b>
<b>7 Raster-Photoelektronen-Mikroskopie (SPEM)</b>	<b>155</b>
7.1 Grundlagen der XPS-Spektroskopie . . . . .	156
7.1.1 Theorie der Photoemission . . . . .	156
7.1.2 Synchrotronstrahlung als Anregungsquelle . . . . .	158
7.1.3 Betriebsmodi des SPEM . . . . .	160
7.1.4 XPS-Spektroskopie an Ionenleitern . . . . .	163
7.2 Literaturüberblick . . . . .	165
7.3 Vorstellung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse . . . . .	169
7.3.1 Mikrostrukturierte Elektrode auf einkristallinem YSZ . . . . .	169
7.3.2 Poröse Elektrode auf polykristallinem YSZ . . . . .	179
7.3.3 Mittels PLD aufgebrachte Elektrode . . . . .	191
7.3.4 Abschließende Bemerkungen . . . . .	195
<b>Literatur zu Kapitel 7</b>	<b>201</b>
<b>8 Zusammenfassung</b>	<b>209</b>
<b>9 Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen</b>	<b>215</b>



# 1 Einleitung

Die reizvolle Möglichkeit, die Aktivität eines Katalysators gezielt zu beeinflussen, beschäftigt die Forschung seit vielen Jahrzehnten. Kaum ein heterogener Katalysator, der heutzutage in der chemischen Industrie eingesetzt wird, kommt ohne so genannte Promotoren aus: Zusatzstoffe, die die katalytische Aktivität des Katalysators erhöhen, indem sie beispielsweise eine bestimmte Kristallstruktur stabilisieren [1–6]. Prominente Beispiele hierfür sind die Kaliumoxid-Zusätze zum Eisenkatalysator bzw. die Suche nach neuen Katalysatoren für die Ammoniaksynthese, die auch heute noch Gegenstand aktueller Forschung ist [7–9].

Seit Beginn der achtziger Jahre wird die Elektrochemie als weitere Chance gesehen, die Aktivität von Katalysatoren zu erhöhen [10]. Die ursprüngliche Idee besteht darin, den Katalysator auf einen ionenleitenden Träger aufzubringen, der bei elektrischer Polarisierung eine zusätzliche Menge eines Reaktionspartners der katalysierten Reaktion zur Verfügung stellt. 1981 untersuchen Stoukides und Vayenas die Oxidation von Ethen an Platin, das auf den sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten YSZ (= Yttrium(III)-oxid-stabilisiertes Zirkonium(IV)-oxid) aufgebracht und Teil der elektrochemischen Kette



ist. Sie stellten eine nahezu 200fache und damit unerwartet hohe Steigerung der Aktivität des Platinkatalysators fest, wenn dieser anodisch polarisiert wird [11].

Eine umfassende mikroskopische Deutung dieses NEMCA-Effekts (**n**on-Faradaic **e**lectrochemical **m**odification of **c**atalytic **a**ctivity) steht nach wie vor aus. Hier nimmt die vorliegende Arbeit ihren Ausgangspunkt.

Zunächst wurden hauptsächlich die etablierten elektrochemischen Untersuchungsmethoden (Gleichstrommessungen, Impedanzspektroskopie und Zyklovoltammetrie) genutzt, um das Polarisationsverhalten der verwendeten Elektroden/Elektrolyt-Systeme zu charakterisieren. Hierbei zeigte sich, dass offenbar der Dreiphasengrenze Elektrode/Elektrolyt/Gasphase und der während der Polarisation gebildeten Sauerstoffspezies eine zentrale Bedeutung zukommt. Die chemische Charakterisierung dieser Spezies und der Dreiphasengrenze gelingt jedoch erst mit Hilfe energetisch und lokal hoch auflösender, oberflächensensitiver Untersuchungsmethoden. Die Anwendung solcher Methoden war lange Zeit der Oberflächenphysik vorbehalten, sie wird jedoch zunehmend zum nützlichen Werkzeug bei der Aufklärung elektrochemischer Fragestellungen. Nicht zuletzt für diese Verknüpfung der beiden Fachgebiete „Elektrochemie“ und „Oberflächenphysik im Ultrahochvakuum“ soll diese Arbeit als Beispiel dienen.

Den Kernpunkt der Arbeit bilden die Kapitel 6 und 7. Hier werden – jeweils nach kurzen theoretischen Einführungen - die Ergebnisse der Untersuchungen an verschiedenen Pt/YSZ-Elektroden mit dem Photoelektronen-Emissions-Mikroskop und der Raster-Photoelektronen-Mikrospektroskopie vorgestellt und im Hinblick auf das Verhalten der Elektroden bei anodischer und kathodischer Polarisation diskutiert. Zuvor erfolgt im Kapitel 5 die elektrochemische Charakterisierung der verwendeten Proben durch Zyklovoltammetrie. Kapitel 4 beschreibt kurz die verwendeten Apparaturen und stellt die drei untersuchten Elektrodentypen vor.



Die Kapitel 2 und 3 zu Beginn der Arbeit stellen zum einen kurz das verwendete System (Pt/YSZ) vor und fassen zum anderen die bisherigen Überlegungen zum ungewöhnlichen katalytischen Verhalten solcher Systeme zusammen.



# Literatur zu Kapitel 1

- [1] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1997
- [2] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, John Wiley & Sons, New York 1994
- [3] M. P. Kiskinova, *Poisoning and Promotion in Catalysis Based on Surface Science Concepts and Experiments*, Elsevier, Amsterdam 1992
- [4] S. J. Thomson, *Promotion in Heterogeneous Catalysis: Retrospect and Prospect*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **83** (1987) 1893-1914
- [5] J. Hagen, *Technische Katalyse - Eine Einführung*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 1996
- [6] G. Fóti, I. Bolzonella, J. Eaves, C. Comninellis, *Electrochemical Promotion of Catalysis*, Chimia **56** (2002) 137-142
- [7] G. Ertl, *Elementary Steps in Ammonia Synthesis: The Surface Science Approach*, in: J. R. Jennings (ed.), *Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice, Fundamental and Applied Catalysis*, Plenum Press, New York 1991

- [8] R. Schlögl, *Katalytische Ammoniaksynthese - eine „unendliche Geschichte“?*, Angew. Chem. **115** (2003) 2050-2055
- [9] P. Stolze, *Surface Science as the Basis for the Understanding of the Catalytic Synthesis of Ammonia*, Phys. Scr. **36** (1987) 824
- [10] C. G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, T. S. Stein, *Electrochemical Activation of Catalysis: Promotion, Electrochemical Promotion, and Metal-Support Interactions*, Plenum Pub. Corp., April 2002
- [11] M. Stoukides, C. G. Vayenas, *The Effect of Electrochemical Oxygen Pumping on the Rate and Selectivity of Ethylene Oxidation on Polycrystalline Silver*, J. Catal. **70** (1981) 137-146

## 2 Das System Pt/YSZ/Sauerstoff

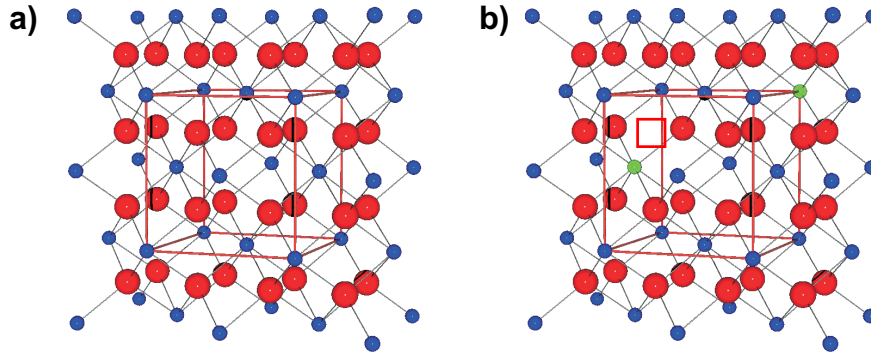
### 2.1 Der Festelektrolyt YSZ

Zirkonium(IV)-oxid kommt in drei Modifikationen vor: Bei Raumtemperatur ist es monoklin (Baddeleyit-Typ, es liegt eine stark verzerrte Calciumfluorid-Struktur vor), oberhalb von 1170 °C tetragonal (ebenfalls eine verzerrte CaF<sub>2</sub>-Struktur) und oberhalb von 2370 °C kubisch (reguläre CaF<sub>2</sub>-Struktur). Reines Zirkonium(IV)-oxid ist nicht für den Einsatz als Hochtemperaturkeramik geeignet, da die Baddeleyit-Struktur ein um 7 % größeres Volumen beansprucht als die tetragonale Form, so dass die Sinterkörper beim Erhitzen auf über 1170 °C reißen.

Durch den Einbau von Oxiden zwei- oder dreiwertiger Metalle und die Bildung einer festen Lösung wird das oxidische System in der kubischen Fluoritstruktur stabilisiert. Durch die Dotierung mit Yttrium(III)- oder Calcium(II)-oxid werden im Anionenuntergitter Leerstellen erzeugt (vgl. Abb. 2.1).

Mit Hilfe der Kröger-Vink-Notation lassen sich folgende Einbaugleichungen formulieren:



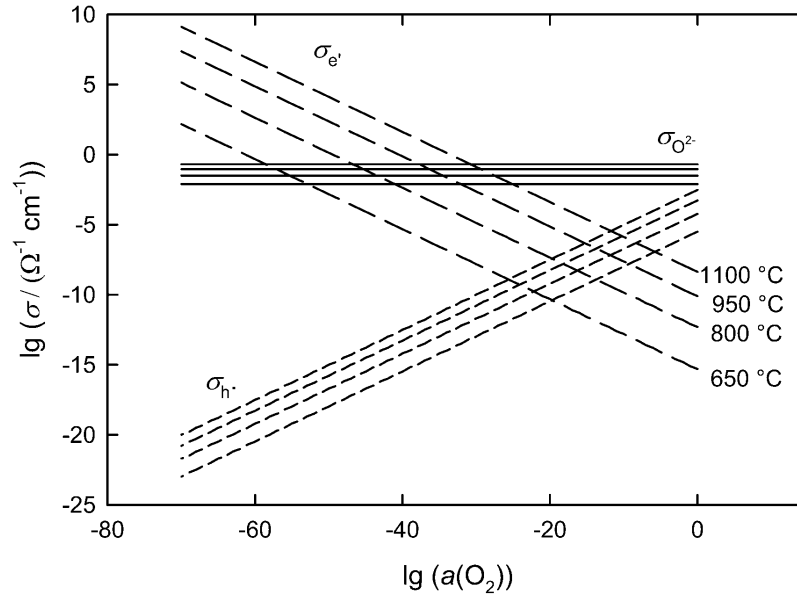


**Abb. 2.1:** **a)** Kristallstruktur des undotierten, kubischen Zirkonium(IV)-oxids. Die Sauerstoffatome sind rot, die Zirkoniumatome blau eingefärbt. **b)** Kristallstruktur von kubischem Yttrium(III)-oxid-stabilisiertem Zirkonium(IV)-oxid. Die Yttriumatome sind grün gezeichnet. Pro zwei eingebauten Yttriumatomen wird eine Leerstelle ( $\square$ ) im Sauerstoffuntergitter gebildet.

Durch diese extrinsische Erhöhung der Leerstellenkonzentration kann dotiertes  $\text{ZrO}_2$  in bestimmten Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereichen als nahezu reiner Sauerstoffionenleiter angesehen werden ( $t_{\text{O}^{2-}} \cong 1$ ). Das Kationenuntergitter (aus Zr- und Y-Ionen) lässt sich als starr ansehen. Gegenüber dieser durch Dotierung erzeugten Änderung ist die Änderung der Leerstellenkonzentration durch Variation eines äußeren Sauerstoffpartialdrucks vernachlässigbar. Die Konzentration der Anionenleerstellen kann also über weite Bereiche des Sauerstoffpartialdrucks als konstant angesehen werden:

$$c_{\text{V}_{\text{O}}} = \text{const.} \quad (2.3)$$

Die Beweglichkeit der Leerstellen und damit die Ionenleitfähigkeit von dotiertem Zirkonium(IV)-oxid ist ebenfalls über weite  $p_{\text{O}_2}$ -Bereiche konstant. Die Leitfähigkeiten der Elektronen und Defektelektronen und die ionische Leitfähigkeiten lassen sich mit folgenden Gleichungen beschreiben [1] (vgl. auch



**Abb. 2.2:** Ionische ( $\sigma_{\text{ion}}$ ), elektronische ( $\sigma_{\text{e}}$ ) und defektelektronische ( $\sigma_{\text{h}}$ ) Leitfähigkeit in Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkonium(IV)-oxid für vier verschiedene Temperaturen; berechnet nach [1]

Abb. 2.2):

$$\sigma_{\text{e}}' \left[ \frac{1}{\Omega \text{cm}} \right] = 1,31 \cdot 10^7 \cdot \exp \frac{-374 \text{ kJ/mol}}{RT} \cdot a_{\text{O}_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (2.4)$$

$$\sigma_{\text{h}} \left[ \frac{1}{\Omega \text{cm}} \right] = 2,35 \cdot 10^2 \cdot \exp \frac{-161 \text{ kJ/mol}}{RT} \cdot a_{\text{O}_2}^{+\frac{1}{4}} \quad (2.5)$$

$$\sigma_{\text{O}^{2-}} \left[ \frac{1}{\Omega \text{cm}} \right] = 1,63 \cdot 10^2 \cdot \exp \frac{-76,2 \text{ kJ/mol}}{RT} \quad (2.6)$$

Daraus errechnen sich für eine Temperatur von  $\vartheta \approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>1</sup> folgende Leitfähigkeiten:

$$\sigma_{\text{e}}' = 2,19 \cdot 10^{-20} \frac{1}{\Omega \text{cm}} \quad (2.7)$$

<sup>1</sup>Diese der Ref. [1] entnommenen Gleichungen gelten streng nur für den Temperaturbereich 800 °C bis 1050 °C. Unterhalb von 650 °C sinkt die Aktivierungsenergie für die Leerstellendiffusion um 0,2 eV [2].

$$\sigma_{h^{\cdot}} = 4,22 \cdot 10^{-13} \frac{1}{\Omega\text{cm}} \quad (2.8)$$

$$\sigma_{O^{2-}} = 1,99 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\Omega\text{cm}} \quad (2.9)$$

Ein hoher Fehlordnungsgrad, im Fall des YSZ (= Yttrium(III)-oxid dotiertes Zirkonium(IV)-oxid) eine extrinsische Fehlordnung, ist ganz allgemein typisch für gute Ionenleiter. Hohe intrinsische Defektkonzentrationen findet man häufig bei Kationenleitern (z. B. der frenkelfehlgeordnete Silberionenleiter Silberiodid). Im Gegensatz zur Konzentration der Anionenleerstellen zeigen die Elektronen- und Defektelektronenkonzentrationen eine ausgeprägte Abhängigkeit vom  $O_2$ -Partialdruck. Aus der Sauerstoff-Einbaugleichung und dem elektronischen Gleichgewicht



ergeben sich im Rahmen einer defektchemischen Behandlung die folgenden Abhängigkeiten:

$$c_{e'} \propto p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \quad \text{und} \quad \sigma_{e'} \propto p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (2.12)$$

$$c_{h^{\cdot}} \propto p_{O_2}^{+\frac{1}{4}} \quad \text{und} \quad \sigma_{h^{\cdot}} \propto p_{O_2}^{+\frac{1}{4}} \quad (2.13)$$

Dabei wird angenommen, dass die Konzentrationen der Sauerstoffleerstellen und der Oxidionen und die Beweglichkeiten von Leerstellen, Elektronen und Defektelektronen konstant sind.

## 2.2 Polarisierte Pt/YSZ-Elektroden

Bei der Betrachtung polarisierter Pt/YSZ-Elektroden lassen sich mehrere Fälle unterscheiden: Je nach Kinetik des Sauerstoffein- und -ausbaus können die



Elektroden reversibel, teilweise reversibel oder vollkommen blockierend sein. Die Eigenschaften dieser Elektroden und die Potentialverläufe in den jeweiligen elektrochemischen Zellen sollen im Folgenden vorgestellt werden. Für eine ausführliche Diskussion sei auf die Ref. [3, 4] verwiesen.

Abb. 2.3 zeigt die Potentialverläufe für die elektrochemische Zelle Pt/YSZ/Pt mit ideal reversiblen Platinelektroden unter Gleichgewichtsbedingungen (a) und Nicht-Gleichgewichtsbedingungen (b). Wenn kein Strom durch die Zelle fließt, stellen sich an den Grenzflächen Gegenelektrode/YSZ und Arbeitselektrode/YSZ identische Kontaktpotentiale ein. Wird eine Spannung angelegt und kommt es zu einem Stromfluss durch die Zelle, bleiben die Kontaktpotentiale an den Phasengrenzen Pt/YSZ unverändert, doch es baut sich ein elektrischer Potentialgradient  $F\nabla\varphi$  innerhalb des Festelektrolyten auf, der nach

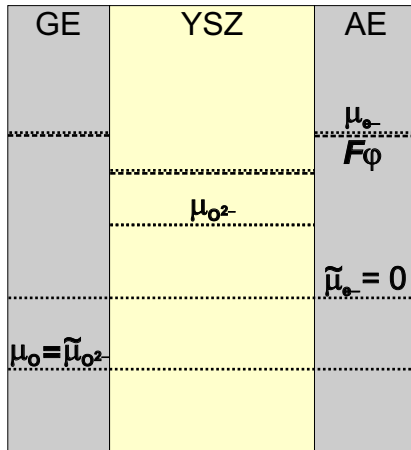
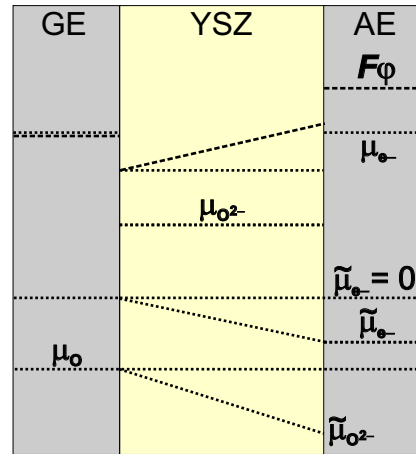
$$\nabla\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} = \nabla\mu_{\text{O}^{2-}} - 2F \cdot \nabla\varphi = -2F\nabla\varphi \quad (2.14)$$

$$\nabla\tilde{\mu}_{\text{e}^-} = \nabla\mu_{\text{e}^-} - F \cdot \nabla\varphi = -F\nabla\varphi \quad (2.15)$$

die Triebkraft für einen ionischen und einen elektronischen Strom darstellt.

Der Fall einer vollkommen blockierenden Platinelektrode ist in Abb. 2.4 (a) dargestellt. Unter der Voraussetzung, dass ein ionischer Strom komplett blockiert ist, baut sich kein Gradient des elektrochemischen Potentials der Oxidionen auf, d. h.  $\nabla\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} = 0$ . Da sich die lokale Zusammensetzung des Festelektrolyten kaum ändert, wird auch kein Gradient des chemischen Potentials der Oxidionen vorhanden sein, also gilt  $\nabla\mu_{\text{O}^{2-}} \cong 0$ . Aus diesen beiden Bedingungen ergibt sich nach Gl. 2.14, ergibt sich, dass das Innere des YSZ feldfrei ist ( $\nabla\varphi \cong 0$ ).

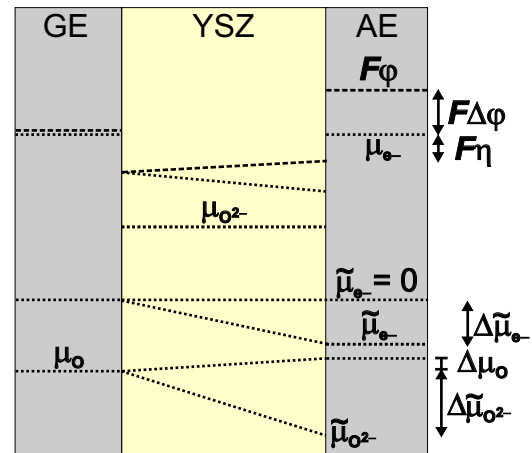
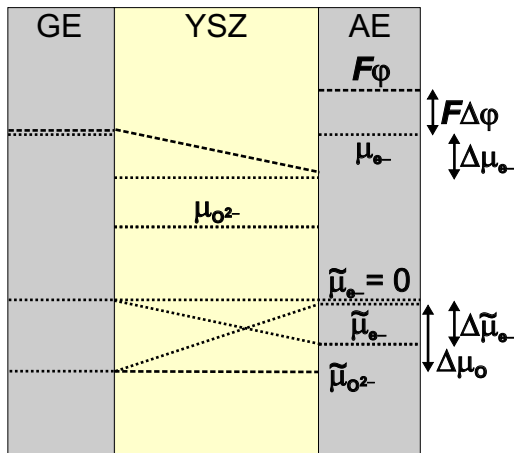
## Reversible Elektroden

a) Gleichgewicht ( $I = 0$  A)b) Nicht-Gleichgewicht ( $I \neq 0$  A)

**Abb. 2.3:** Potentialverläufe innerhalb der elektrochemischen Zelle Pt/YSZ/Pt im Fall von (a) Gleichgewicht ( $I = 0$  A) und (b) Nicht-Gleichgewicht ( $I \neq 0$  A). Die Arbeitselektrode ist jeweils vollständig reversibel für den Sauerstoffaustausch.

a) Blockierende Elektrode

b) Teilweise blockierende Elektrode

Nicht-Gleichgewicht ( $I \neq 0$  A)Nicht-Gleichgewicht ( $I \neq 0$  A)

**Abb. 2.4:** Potentialverläufe innerhalb der elektrochemischen Zelle Pt/YSZ/Pt im Fall einer (a) blockierenden bzw. (b) teilweise blockierenden Arbeitselektrode.

Als einzige treibende Kraft verbleibt somit der Gradient des chemischen Potentials der Elektronen im YSZ, der dem elektrochemischen Potentialgradienten der Elektronen entspricht, da  $\nabla\varphi \cong 0$  gilt (vgl. Gl. 2.14 und 2.15). Im chemischen Potential des Sauerstoffs baut sich schließlich ebenfalls ein Gradient auf ( $\nabla\mu_{\text{O}} \cong -2\nabla\mu_{\text{e}^-}$ ), der doppelt so groß ist wie der Gradient im chemischen Potential der Elektronen. Die angelegte Spannung führt, solange sie kleiner als die Zersetzungsspannung des Elektrolyten ist, zu einer chemischen Polarisation der Zelle. In einem solchen Fall spricht man auch von einer Wagner-Hebb-Polarisationskette<sup>2</sup> [5,6].

Wird die Zersetzungsspannung überschritten, kommt es im Fall des YSZ zu einer „inneren Reaktion“, und das Material wird zersetzt. Für die Betrachtung der Potentialverläufe (vgl. Abb. 2.5) lässt sich der Festelektrolyt in zwei Zonen einteilen, die reduzierte (im Bild bräunlich dargestellt) und die nicht reduzierte.

Nimmt man nach wie vor an, dass das chemische Potential der Oxidionen im gesamten Kristall konstant ist ( $\nabla\mu_{\text{O}^{2-}} \cong 0$ , weil  $\nabla\delta \cong 0$ ) und im reduzierten Bereich nahezu keine Ionenleitung erfolgt ( $j_{\text{O}^{2-}} \cong 0$ ), ergibt sich

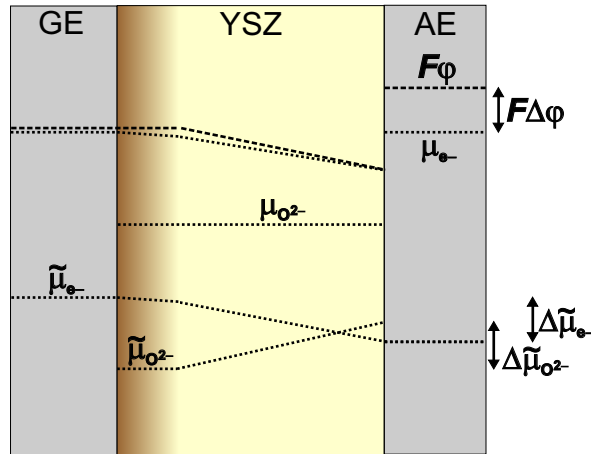
$$\nabla\tilde{\mu}_{\text{O}^{2-}} \cong 0 \quad \text{und} \quad \nabla\varphi \cong 0 \quad (2.16)$$

Die angelegte Spannung muss also im Wesentlichen über dem unreduzierten Teil des YSZ abfallen<sup>3</sup>. Der reduzierte Teil des YSZ ist aufgrund seiner erhöhten elektronischen Leitfähigkeit nahezu feldfrei; der dort in Richtung Reaktionsfront

<sup>2</sup>Wobei hier als zusätzliche Bedingung noch das elektrochemische Gleichgewicht für den Durchtritt der Elektronen an den Elektroden eingestellt sein muss, so dass für deren Durchtritt keine treibende Kraft benötigt wird und die angelegte Spannung ausschließlich den Volumentransport der Elektronen bewirkt.

<sup>3</sup>eine Bedingung im Übrigen, deren Konsequenz ein morphologisch instabiles Fortschreiten der Reduktionszone ist, vgl. z. B. [7,8]

### Blockierende Elektrode und innere Reaktion Nicht-Gleichgewicht ( $I \neq 0$ A)



**Abb. 2.5:** Potentialverläufe innerhalb der elektrochemischen Zelle Pt/YSZ/Pt mit einer blockierenden Gegenelektrode, nachdem eine innere Reduktion des Festelektrolyten eingesetzt hat.

fließende elektronische Strom muss also weitgehend ein Diffusionsstrom sein. Die Reaktionsfront selbst (der Ort der Reduktion) fungiert als Elektronensenke bzw. Sauerstoffquelle. Eine genauere Betrachtung der Schwärzung von Zirkonium(IV)-oxid wird im folgenden Kap. 2.3 vorgenommen.

Betrachten wir schließlich noch den Fall einer partiell blockierenden Arbeitselektrode (vgl. 2.4 (b)). Bei Anlegen eines anodischen Potentials stellen sich unterschiedliche Sauerstoffaktivitäten an Gegen- und Arbeitselektrode ein, so dass sich im Festelektrolyten ein Gradient des chemischen Potentials des Sauerstoffs ( $\nabla\mu_{\text{O}}$ ) ausbildet. Das chemische Potential der Oxidionen ändert sich dagegen – wie oben erwähnt – kaum ( $\nabla\mu_{\text{O}^{2-}} \cong 0$ ), d. h. auch in diesem Fall bildet sich ein Gradient im elektrochemischen Potential der Elektronen, also im Fermi-Niveau aus. Die angelegte Spannung lässt sich dann mit Hilfe der chemischen Potentiale des Sauerstoffs an der Dreiphasengrenze (tpb) von Arbeits- und Gegenelektrode

beschreiben: Für die Überspannung, die Differenz der Zellspannungen im strombelasteten und stromlosen Zustand, ergibt sich dann:

$$\eta = V_{\text{WR}}(I) - V_{\text{WR}}(I = 0) \quad (2.17)$$

$$\eta = \frac{1}{2F} \cdot [\mu_{\text{O}}(\text{AE, tpb}, I) - \mu_{\text{O}}(\text{AE, tpb}, I = 0)] \quad (2.18)$$

Die Überspannung  $\eta$  ist also gleich der zwischen den beiden Elektroden angelegten Spannung:

$$2F\Delta\varphi = \eta \quad (2.19)$$

Sie bestimmt direkt das chemische Potential des Sauerstoffs an der Dreiphasengrenze.

## 2.3 Elektrochemisches Schwärzen von Zirkonium(IV)-oxid

Das elektrochemische Schwärzen von Zirkonoxid ist ein seit langem bekanntes Phänomen, das erstmals in den sechziger Jahren an magnetohydrodynamischen Generatoren beobachtet worden ist [20]. Während die Bedingungen, unter denen eine Schwärzung des Materials auftritt, bekannt sind und wohl abgegrenzt werden können, ist die chemische Natur des geschwärzten Zirkonoxids nach wie vor unklar [21, 22, 28–30].

Im Folgenden sollen kurz die Vorgänge bei der elektrischen Polarisierung einer elektrochemischen Zelle des Types Pt/YSZ/Pt zusammengefasst und ein Überblick über den Stand der Literatur, insbesondere über die Untersuchungen zur Charakterisierung des reduzierten Zirkonoxids, gegeben werden.

Betrachten wir die elektrochemische Zelle in Abb. 2.6, die sich zunächst nur in einem Sauerstoffpotentialgradienten befinden möge und daher als Sauerstoff-Transport-Membran fungiert, solange beide Elektroden für den Sauerstoffdurchtritt durchlässig sind. An der Kathode wird in diesem Fall Sauerstoff in das Gitter des Festelektrolyten eingebaut. Hierzu werden gemäß der Einbaugleichung



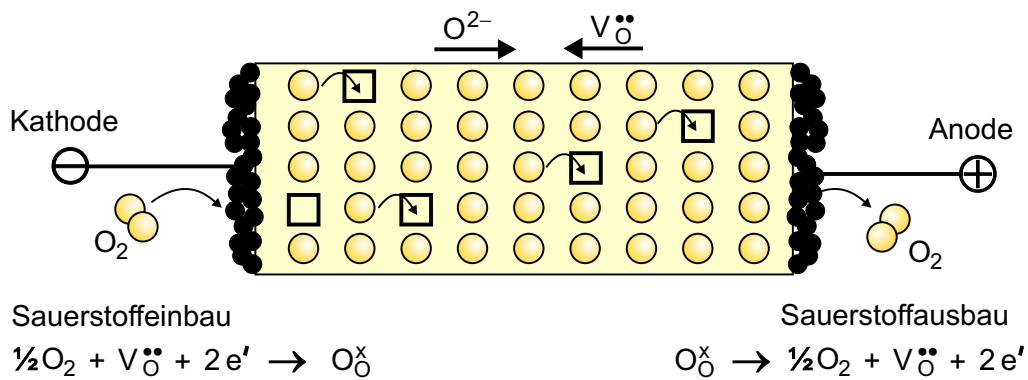
pro Sauerstoffatom zwei Elektronen und eine Leerstelle (im Sauerstoffuntergitter) benötigt. Der umgekehrte Vorgang



des Sauerstoffausbaus findet an der Anode statt. Im Festelektrolyten diffundieren also Oxidionen ( $\text{O}_{\text{O}}^{\times}$ ) von der Kathode zur Anode und (daran gekoppelt) Leerstellen ( $\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ ) von der Anode zur Kathode. Dieser Sauerstofftransport läuft, ohne dass eine äußere Spannung angelegt ist, solange ab, bis die Sauerstoffaktivitäten an der Anode und Kathode gleich groß sind.

Wird (bei beliebigen Sauerstoffaktivitäten in den umgebenden Gasphasen) eine Spannung an eine solche Zelle gelegt (wie in der Abbildung gezeigt), erfolgt der Sauerstofftransport solange, bis sich ein der angelegten Spannung entsprechendes Verhältnis der Sauerstoffaktivitäten eingestellt hat. Dann verschwindet auch der Oxidionenfluss. Ein weiterer Stromfluss kann nur über Elektronen bzw. Defektelektronen erfolgen.

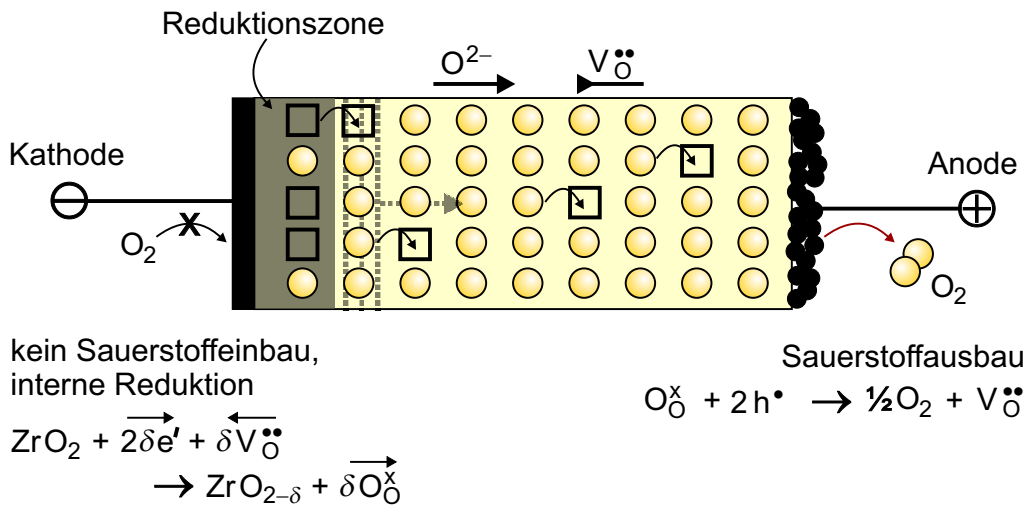
Ist eine der Elektroden blockierend für den Sauerstoffdurchtritt (vgl. Abb. 2.7), liegt der Fall einer so genannten *Hebb-Wagner-Polarisationskette* vor, wie sie



**Abb. 2.6:** Schematische Darstellung des Sauerstofftransport durch eine elektrochemische Zelle des Typs Pt/YSZ/Pt.

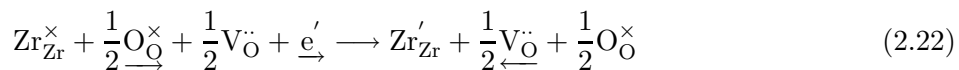
Hebb und Wagner bereits in den fünfziger Jahren beschrieben haben [5,6]. Bei angelegter Spannung tritt anfänglich ebenfalls ein Ionenstrom auf - und zwar bei kleinen Spannungen so lange, bis sich ein stationärer Konzentrationsgradient im Elektrolyten aufbaut. Bei größeren Spannungen kommt es zur Zersetzung des Elektrolyten, da an der Kathode das chemische Potential des Sauerstoffs so weit abgesenkt wird, dass eine Reduktion des Zirkonoxids möglich wird. Diese Schwärzung wurde in jüngerer Zeit z.B. von Korte und Janek systematisch an ein- und polykristallinen Proben in Abhängigkeit von Zeit und angelegter Spannung untersucht [8].

Nach dem Einsetzen der Reduktion dominiert im nicht reduzierten Teil des Festelektrolyten weiterhin die Ionenleitung durch  $\text{O}^{2-}$ -Ionen; im geschwärzten Teil werden in der Literatur eine erhöhte elektronische und eine verminderte ionische Leitung angenommen (n-Leitung). An der Phasengrenze „reduziertes  $\rightarrow$  nicht



**Abb. 2.7:** Schematische Darstellung der Schwärzung von Zirkonium(IV)-oxid in einer elektrochemischen Zelle des Typs Pt/YSZ/Pt. Eine der beiden Elektroden ist blockierend für den Sauerstoffeinbau aus der Gasphase. Die Pfeile über den Strukturelementen geben die Wanderungsrichtung im Kristall an.

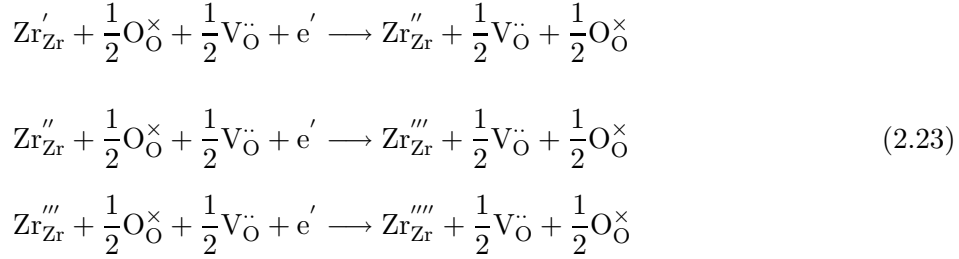
reduziertes Zirkonoxid“ findet eine innere Reaktion statt, so dass der Leitungsmechanismus von elektronischer auf ionische Leitung gewechselt werden kann:



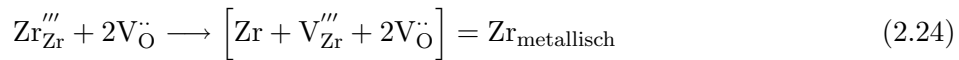
Die (redundante) Reaktionsgleichung 2.22 soll den Mechanismus verdeutlichen:  $\text{Zr}^{4+}$  ( $=\text{Zr}_{\text{Zr}}^{\times}$ ) wird reduziert, zum Ladungsausgleich werden Leerstellen, die im elektrischen Potentialgradienten zur Kathode fließen (symbolisiert durch den darunter stehenden Pfeil), in das Sauerstoffuntergitter eingebaut. Die Oxidionen fließen in Richtung Anode ab und werden dort oxidativ aus dem Gitter ausgebaut (vgl. Gl. 2.21). Gl. 2.22 beschreibt die Aufnahme eines Elektrons durch das  $\text{Zr}^{4+}$ -Ion, formal also eine Reduktion zu  $\text{Zr}^{3+}$  ( $=\text{Zr}_{\text{Zr}}'$ ).



Theoretisch kann eine weitere Elektronenaufnahme durch das  $\text{Zr}^{3+}$ -Ion erfolgen, das schließlich bis zum metallischen Zirkonium reduziert werden kann:



Die (gegenüber dem Zirkoniumuntergitter) hochgeladene Komponente  $\text{Zr}''''_{\text{Zr}}$  ist isoliert im Kristallgitter sicher nicht stabil. Sie konnte auch experimentell nicht nachgewiesen werden. In einem Folgeschritt könnte beispielsweise ein Assoziat mit zwei Leerstellen im Sauerstoffuntergitter gebildet werden, das formal einer Metall-Ausscheidung in der kleinsten denkbaren Pore, einer Leerstelle, entspricht:



Als Gesamtreaktion lässt sich also die Zersetzung des Oxids unter Ausscheidung der metallischen Komponente und Gasentwicklung formulieren:



Die Leitfähigkeit des geschwärzten Zirkonoxids ist eine rein elektronische, die Überföhrungszahl der Oxidionen liegt bei etwa null [19]. Die chemische Natur des geschwärzten Materials war anfangs nicht vollständig geklärt, aber ab Mitte der siebziger Jahre wurden reduzierte Zirkon-Spezies vermutet [21–28,30]. Erste optisch-spektroskopische Untersuchungen an polykristallinen, geschwärzten Proben gaben Hinweise auf kolloidale Partikel-Ausscheidungen in der Größe von 10 nm bis 50 nm [21, 22]. Ein derart feinverteiltes Metall könnte für die

Schwärzung des Materials verantwortlich sein.

Auch die Bildung von F-Zentren durch den Einfang von Elektronen durch Leerstellen wird diskutiert [21, 30]. Ebenfalls aufgenommene ESR-Spektren interpretieren die Autoren als Hinweis auf die Bildung geladener Defekte [21].

Für weitere Betrachtungen der Entstehung, der Eigenschaften und der Charakterisierung des geschwärzten Materials sei auf die Diskussion in Kap. 7 verwiesen.

## Literatur zu Kapitel 2

- [1] J.-H. Park, R. N. Blumenthal, *Electronic Transport in 8 Mole Percent  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$* , J. Electrochem. Soc. **136**(10) (1989) 2867-2876
- [2] I. Gibson, J. Irvine, *Study of the order-disorder transition in yttria-stabilized zirconia by neutron diffraction*, J. Mater. Chem. **6** (1996) 895-898
- [3] J. Janek, M. Rohnke, B. Luerßen, R. Imbihl, *Promotion of catalytic reactions by electrochemical polarization*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2** (2000) 1935-1941
- [4] M. Rohnke, *Elektrochemische Untersuchungen zur nichtlinearen Kinetik von Elektroden in Festelektrolytsystemen*, Diplomarbeit, Universität Hannover 1999
- [5] M. H. Hebb, *Electrical Conductivity of Silver Sulfide*, J. Chem. Phys. **20** (1) (1952) 185-190
- [6] C. Wagner, *Galvanic Cells With Solid Electrolytes Involving Ionic and Electronic Conduction*, Proc. Int. Committee Electrochem. Thermodyn. Kinetics (C.I.T.C.E.) **7** (1955) 361-377
- [7] J. Janek, *Zum Ladungsdurchtritt an Phasengrenzen in Festkörpern*, Habilitation, Universität Hannover 1997

- 
- [8] J. Janek, C. Korte, *Electrochemical blackening of yttria-stabilized zirconia - morphological instability of the moving reaction front*, Solid State Ionics **116** (1999) 181-195
- [9] M. Kordesch, *Photoelectron Emission Microscopy and Related Techniques for In Situ Real-Time Surface Studies*, in: *In Situ Real-Time Characterization of Thin Films*, edited by O. Auciello and Alan R. Krauss, John Wiley & Sons, New York 2001, S. 217 ff.
- [10] S. Günther, B. Kaulich, L. Gregoratti, M. Kiskinova, *Photoelectron Microscopy and Application in Surface and Materials Science*, Progress in Surface Science **70** (2002) 187-260
- [11] G. F. Rempfer, O. H. Griffith, *The Resolution of Photoelectron Microscopes With UV, X-Ray, and Synchrotron Excitation Sources*, Ultramicroscopy **27** (1989) 272-300
- [12] W. Engel, M. E. Kordesch, H. H. Rotermund, S. Kubala, A. von Oertzen, *A UHV-compatible Photoelectron Emission Microscope For Applications in Surface Science*, Ultramicroscopy **36** (1991) 148-153
- [13] G. F. Rempfer, *Methods of Calculating Resolution in Electron Microscopy: Scherzer's Equation, Circles of Least Confusion and the Intensity Distribution Approach*, Ultramicroscopy **47** (1992) 241-255
- [14] H. H. Rotermund, *Investigation of Dynamic Processes in Adsorbed Layers by Photoemission Electron Microscopy (PEEM)*, Surf. Sci. **283** (1993) 87-100
- [15] S. A. Nepijko, N. N. Sedov, O. Schmidt, G. Schönhense, X. Bao, W. Huang, *Imaging of three dimensional objects in emission electron microscopy*, J. Microsc. **202(3)** (2000) 480-487

- 
- [16] J. Poppe, *Experimentelle Untersuchungen der Elektrokatalyse an Pt/YSZ-Elektroden*, Diplomarbeit 1997, Universität Hannover
- [17] J. Poppe, A. Schaak, J. Janek, R. Imbihl, *Electrochemically Induced Surface Changes on Microstructured Pt Films on a Solid YSZ Electrolyte*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **102(8)** (1998) 1019-1022
- [18] R. Imbihl, J. Janek, *Spatially Resolved Measurements of Electrochemically Induced Spillover on Porous and Microstructured Pt/YSZ Catalysts*, Solid State Ionics **136-137** (2000) 699-705
- [19] M. Jacquin, M. Guillo, J. Millet, *Étude thermogravimétrique de l'électrolyse des zircons à conduction ionique*, C. R. Acad. Sc. (Paris) **264** (1967) 2101-2104
- [20] R. E. W. Casselton, *The nature and consequences of current blackening in stabilized zirconia*, Electronic MHD **4** (1968) 2951-2967
- [21] R. E. W. Casselton, J. S. Thorp, D. A. Wright, *Electrical Conduction and Blackening in Yttria-stabilized Zirconia*, Proc. Brit. Ceram. Soc. **19** (1970) 265-277
- [22] D. A. Wright, J. S. Thorp, A. Aypar, H. P. Buckley, *Optical Absorption in current-blackened yttria-stabilized zirconia*, J. Mater. Sci. **8** (1973) 876-882
- [23] J. S. Thorp, A. Aypar, J. S. Ross, *Electron spin resonance in single crystal yttria stabilized zirconia*, J. Mater. Sci. **7** (1972) 729-734
- [24] J. S. Thorp, H. P. Buckley, *The dielectric constants of current-blackened single crystal yttria-stabilized zirconia*, J. Mater. Sci. **8** (1973) 1401-1408

- 
- [25] F. K. Moghadam, T. Yamashita, D. A. Stevenson, *Characterization of the current-blackening phenomena in scandia stabilized zirconia using transmission electron microscopy*, J. Mater. Sci. **18** (1983) 2255-2259
- [26] C. B. Azzoni, A. Paleari, *Effects of yttria concentration on the EPR signal in x-ray-irradiated yttria-stabilized zirconia*, Phys. Rev. B **40**(13) (1989) 9333-9335
- [27] V. R. PaiVerneker, A. N. Petelin, F. J. Crowne, D. C. Nagle, *Color-center-induced band-gap shift in yttria-stabilized zirconia*, Phys. Rev. B **40**(12) (1989) 8555-8557
- [28] M. Levy, J. Fouletier, M. Kleitz, *Model for the Electrical Conductivity of Reduced Stabilized Zirconia*, J. Electrochem. Soc. **135**(6) (1988) 1584-1589
- [29] D. Nagle, V. R. PaiVerneker, A. N. Petelin, G. Groff, *Optical Absorption of Electrolytically Colored Single Crystals of Yttria-Stabilized Zirconia*, Mat. Res. Bull. **24** (1989) 619-623
- [30] V. M. Orera, R. I. Merino, Y. Chen, R. Cases, P. J. Alonso, *Electron and Hole Trapped Defects Produced by Thermoreduction or Irradiation in Stabilized Zirconia*, Radiat. Eff. Defect S. **119-121** (1991) 907-912

## **3 Heterogene Katalyse und elektrochemische Promotion**

Die Tatsache, dass mehr als 80 % aller Grund- und Zwischenprodukte der chemischen Industrie mindestens einen katalysierten Prozess durchlaufen haben, belegt die enorme Bedeutung der Katalyse und im Speziellen die der heterogenen Katalyse. Die Grundprinzipien sollen in diesem Kapitel kurz dargelegt werden, bevor im nächsten Abschnitt das Phänomen der elektrochemischen Promotion behandelt wird.

### **3.1 Grundlagen der heterogenen Katalyse**

Während sich bei der homogenen Katalyse die Edukte, Produkte und der Katalysator in derselben Phase befinden, liegen bei der heterogenen Katalyse immer Phasengrenzen zwischen dem Katalysator und den Reaktanden vor. Meistens findet man einen festen Katalysator vor, an dem gasförmige oder flüssige Edukte reagieren. Im Gegensatz zu einem homogenen Katalysator, bei dem (theoretisch) jedes Molekül oder Atom katalytisch aktiv sein kann, ist die Aktivität bei einem heterogenen Katalysator auf dessen Oberfläche beschränkt, da nur dort der Kontakt zu den Reaktanden möglich ist. Der Phasengrenze Feststoff/Gas bzw. Feststoff/Flüssigkeit kommt also eine große Bedeutung zu, und der entscheidende

Schritt bei der katalytischen Oxidation von Kohlenstoffmonoxid ist beispielsweise die Dissoziation des Sauerstoffs an der Platinoberfläche.

### Wechselwirkung von Sauerstoff mit Platin

Betrachten wir das System Pt/Sauerstoff etwas genauer, das beispielsweise bei der katalytischen Oxidation von Kohlenstoffmonoxid eingesetzt wird. Die Reaktion verläuft nach dem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, bei dem zunächst beide Edukte (Sauerstoff in diesem Fall dissoziativ) adsorbiert werden und sich diffusiv auf der Platinoberfläche bewegen können. Nach der Reaktion desorbiert das entstandene Kohlenstoffdioxid-Molekül wieder von der Oberfläche. Die Geschwindigkeit dieser katalytischen Reaktion ist hierbei von den Bedeckungsgraden  $\vartheta_i$  der Edukte abhängig:

$$r_{\text{CO}_2} = k \cdot \vartheta_{\text{O}} \cdot \vartheta_{\text{CO}} \quad (3.1)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $k$  stellt die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion dar. Die Adsorption des Sauerstoffs erfolgt – wie erwähnt – bevorzugt atomar. Im Temperaturbereich von  $T = 150 \text{ K}$  bis  $700 \text{ K}$  ist atomarer, chemisorbierter Sauerstoff die vorherrschende Oberflächenspezies. Hierbei ist die Adsorptionswärme stark vom Bedeckungsgrad  $\vartheta$  abhängig, bei  $\vartheta_{\text{O}} = 0,2$  findet man eine Adsorptionseenthalpie von  $\Delta H_{\text{ads}} = -250 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ , bei  $\vartheta_{\text{O}} = 0,8$  nur  $\Delta H_{\text{ads}} = -160 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  [10].

Bei längerer Expositionsdauer unter erhöhten Temperaturen ( $600 \text{ K}$  bis  $1100 \text{ K}$ ) stellt man – wie beim Silber – fest, dass Sauerstoff im Volumen des Metalls gelöst



wird. Velho et al. geben für die Löslichkeit von Sauerstoff in Platin folgende Wurzelabhängigkeit vom umgebenden Sauerstoffpartialdruck an [1]:

$$\frac{c_{\text{O}}(\text{Pt})}{\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}} = 0,27(\pm 0,13) \cdot 10^{12} \cdot \exp \left[ -\frac{490(\pm 142) \text{ kJ/mol}}{RT} \right] \cdot \sqrt{\frac{p_{\text{O}_2}}{\text{Pa}}} \quad (3.2)$$

Die Bildung eines „subsurface“-Oxids beobachtet man dann beim Abkühlen des Metalls auf unter 500 K; es handelt sich wahrscheinlich um die Oxide  $\text{PtO}_2$  und  $\text{Pt}_3\text{O}_4$  [2].

Das Adsorptionsverhalten von Sauerstoff auf Platin, das stark von der jeweiligen Orientierung der Platinoberfläche abhängt, ist seit langem Gegenstand intensiver Untersuchungen [8–12, 16–19]. Hierbei standen vor allem LEED-Untersuchungen zur Aufklärung der Oberflächenstrukturen, XPS-Untersuchungen zur Klärung des Bindungszustandes von adsorbiertem Sauerstoff und TDS-Messungen zur Bestimmung der Haftkoeffizienten im Vordergrund. Seit den achtziger Jahren gewinnt auch die Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie zur Untersuchung der Oberflächendiffusion von Sauerstoff auf Platin an Bedeutung [20–22].

Die für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen relevanten Untersuchungen werden in den jeweiligen Kapiteln vorgestellt (vgl. Kap. 5.7 und 6.2 und 6.3).

## 3.2 Elektrochemische Promotion

In den frühen achtziger Jahren wurde von C. Vayenas entdeckt, dass es möglich ist, die Aktivität eines Katalysators zu erhöhen, wenn man ihn auf einen ionenleitenden Festelektrolyten aufbringt und elektrochemisch polarisiert [4–7]. Erstmals beobachteten Stoukides und Vayenas 1981, dass sich bei der Oxidation von Ethen

an polykristallinen Silberelektroden (aufgebracht auf YSZ) die katalytische Reaktionsrate auf elektrochemischem Weg reversibel erhöhen lässt [3]. Sie stellten Ratenerhöhungen um das bis zu  $10^5$ -fache gegenüber einer rein dem Faradayschen Gesetz entsprechenden Erhöhung fest und nannten das Phänomen NEMCA-Effekt (**n**on-Faradaic **e**lectrochemical **m**odification of **c**atalytic **a**ctivity).

### 3.2.1 Experimentelle Befunde

Abb. 3.1 zeigt den experimentellen Aufbau, wie er für Experimente zur elektrochemischen Promotion verwendet wird. Der Festelektrolyt (YSZ) trägt auf einer Seite die katalytisch aktive Metallelektrode und auf der anderen Seite Gegen- und Referenzelektrode. Wird zwischen Arbeits- und Referenzelektrode eine Spannung angelegt, fließt zwischen Arbeits- und Gegenelektrode ein ioni- scher Strom durch den Festelektrolyten (vgl. Kap. 2.1).

Vergleicht man nun die Rate der Umsetzung einer katalysierten Reaktion, an der Sauerstoff als ein Reaktionspartner beteiligt ist, ohne externes Potential (*open circuit*-Bedingungen) mit derjenigen bei angelegtem externen Potential, so stellt man eine Erhöhung um das bis zu 10- bis  $10^5$ -fache fest.

Die Menge an zusätzlich durch den Festelektrolyten bereit gestelltem Sauerstoff, d. h. eine mögliche Erhöhung der Reaktionsrate, die dem Faradayschen Gesetz entspricht, beträgt:

$$\Delta r_F = \frac{I}{2 \cdot F} \quad (3.3)$$

Hierbei bezeichnet  $\Delta r_F$  die Faradaysche Reaktionsratenerhöhung und  $F$  die Faraday-Konstante. Eine derartige Faradaysche Ratenerhöhung lässt sich damit erklären, dass durch den Festelektrolyten ein Reaktionspartner (in diesem

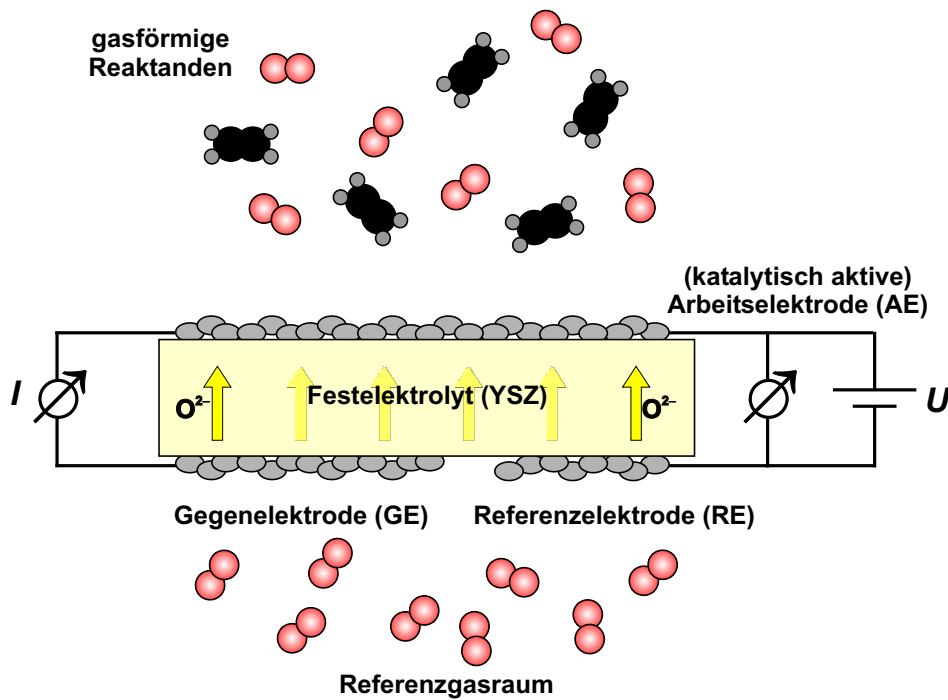
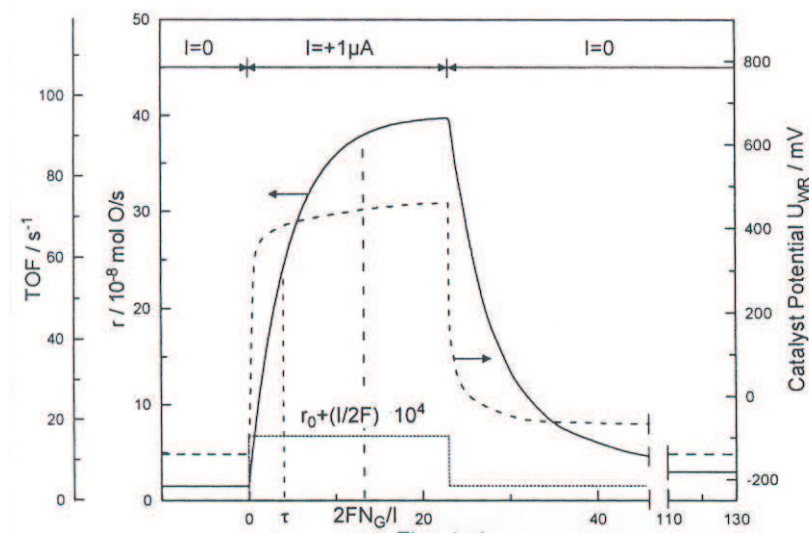


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau eines NEMCA-Experiments.

Fall Sauerstoff) in erhöhter Menge zur Verfügung gestellt wird und somit mehr Reaktionsprodukt gebildet werden kann. Darüber hinaus wird aber eine weitere Ratenerhöhung beobachtet, die nicht mehr auf diese Weise erklärbar ist. Vayenas führt den NEMCA-Verstärkungsfaktor  $\Lambda$  ein, der folgendermaßen definiert ist:

$$\Lambda = \frac{\frac{\Delta r}{2 \cdot F}}{\frac{r - r_0}{2 \cdot F}} = \frac{r - r_0}{r - r_0} \quad (3.4)$$

$\Delta r = r - r_0$  bezeichnet hierbei die Differenz der Reaktionsrate mit ( $r$ ) und ohne ( $r_0$ ) angelegtes Potential.  $\Lambda = 1$  bezeichnet demnach Faradaysches Verhalten, es tritt kein NEMCA-Effekt auf. Reaktionen mit  $\Lambda > 1$  zeigen nach Vayenas ein so genanntes *elektrophobes* NEMCA-Verhalten. Bei  $\Lambda < 1$  spricht man von *elektrophilem* Verhalten. Abb. 3.2 zeigt den Umsatz bei der Ethen-Oxidation an Platin (durchgezogene Linie), die an der Arbeitselektrode anliegende Spannung (gestri-



**Abb. 3.2:** Katalytische Rate  $r$  (in mol O/s) mit und ohne angelegte Polarisationsspannung für die Ethen-Oxidation an Platin in Abhängigkeit der Zeit  $t$ . Die gepunktete Linie zeigt die nach dem Faradayschen Gesetz zu erwartende Ratenerhöhung, die gestrichelte Linie die angelegte Spannung und die durchgezogene Linie die nicht-Faradaysche Ratenerhöhung (aus [7]).

chelte Kurve) und zum Vergleich die Faradaysche Ratenerhöhung (gepunktete Kurve). Das nicht-Faradaysche Verhalten ist deutlich erkennbar: Die Reaktionsrate ist unter Polarisationsbedingungen 74000mal höher als es der Ratenerhöhung durch den an die Katalysatoroberfläche gepumpten Sauerstoff entspricht.

Die Klassifikation elektrophil/elektrophob führt eine wichtige Stoffeigenschaft in die Erklärung des NEMCA-Effektes ein: die Austrittsarbeit  $\Phi$ . Die Rate einer elektrophoben Reaktion wächst mit steigender Austrittsarbeit der katalytisch aktiven Elektrode:

$$\frac{\partial r}{\partial \Phi} > 0 \quad (3.5)$$

Ein typisches Beispiel für eine solche Reaktion ist die Ethen-Oxidation an Platin, die mit  $A = 3 \cdot 10^5$  den bisher größten bekannten Verstärkungsfaktor aufweist.

Steigt die Rate bei sinkender Austrittsarbeit, spricht man von elektrophilen Reaktionen:

$$\frac{\partial r}{\partial \Phi} < 0 \quad (3.6)$$

Die Reaktion von Stickstoffmonoxid und Ethen auf Platin ( $A = -50$ ) ist ein Beispiel. Ein quantitativer Zusammenhang zwischen der katalytischen Rate und der Austrittsarbeit der katalysierenden Elektrode, der über einen weiten Bereich der Austrittsarbeit (0,2 eV bis 1,0 eV) gilt, ist von Vayenas empirisch gefunden worden:

$$\ln \frac{r}{r_0} = \alpha \cdot \frac{\Phi - \Phi^*}{k_B T} \quad (3.7)$$

Hierbei bezeichnen  $\alpha$  und  $\Phi^*$  katalysator- und reaktionsspezifische Konstanten. Der NEMCA-Koeffizient  $\alpha$  hat positive Werte ( $0 < \alpha < 1$ ) für elektrophobe und negative Werte ( $-1 < \alpha < 0$ ) für elektrophile Reaktionen.

### 3.2.2 Theoretische Überlegungen zum NEMCA-Effekt

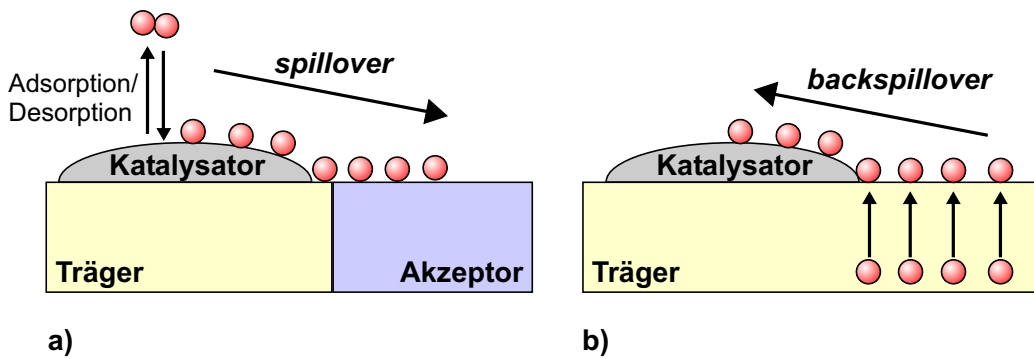
Die Diskussion über die theoretische Untermauerung der experimentellen Befunde zum NEMCA-Effekt ist noch nicht abgeschlossen. In diesem Abschnitt soll zunächst die theoretische Deutung, wie sie von Vayenas präsentiert wird, vorgestellt werden, bevor einige kritische Anmerkungen getroffen werden.

Als Ursache für die erhöhte katalytische Aktivität führt Vayenas eine *backspillover*-Sauerstoffspezies an, die bei elektrochemischer Polarisierung von Metallelektroden auf Ionenleitern gebildet wird. Mit *backspillover* wird hierbei der Transport der unter Polarisationsbedingungen gebildeten Sauerstoffspezies von

der Dreiphasengrenze auf die katalytisch aktive Elektrode verstanden. Die Definition des *spillover*-Begriffs ist demgegenüber etwas allgemeiner gefasst: Hierunter versteht man den Transport einer Spezies von derjenigen Phase, in oder an der sie gebildet oder sorbiert worden ist, zu einer anderen Phase, in oder an der sie unter den gleichen Bedingungen nicht gebildet oder sorbiert wird [23, 25]. Erstmals beobachtete bereits 1964 Khoobiar einen *spillover*-Effekt bei der Bildung von Wolframbronzen [24]. Hierbei wurde der Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator mit Wolfram(VI)-oxid vermischt. Adsorbiert nun Wasserstoff aus der Gasphase dissoziativ auf Platin, kann er auf das Aluminium(III)-oxid und das Wolfram(VI)-oxid diffundieren (der *spillover*-Vorgang). Die Bildung der Wolframbronzen erfolgt dann bei Raumtemperatur. Da WO<sub>3</sub> gelb ist und die entstehenden Wolframbronzen H<sub>y</sub>WO<sub>3</sub> blau sind, lässt sich der *spillover*-Vorgang leicht verfolgen. Abb. 3.3 verdeutlicht noch einmal die Begriffsbildung und den Unterschied *spillover/backspillover*.

Da es sich bei dem *spillover*-Effekt um einen reinen Diffusionsvorgang handelt, müssen zu einer vollständigen Beschreibung der Oberflächendiffusionskoeffizient  $D$ , die Diffusionsstrecke  $x$  und die Aktivierungsenergie für die (*back*)*spillover*-Diffusion bekannt sein, um das Phänomen zu beschreiben. Es ist davon auszugehen, dass ein (*back*)*spillover*-Teilchen ausschließlich den Konzentrationsgradienten als treibende Kraft für die Diffusion spürt, d. h. der Vorgang lässt sich als rein Ficksche Diffusion behandeln. Nimmt man eine quasi-eindimensionale Geometrie an (eine (von der *spillover*-Quelle) halbinendlich ausgedehnte isotrope Fläche), lautet die Lösung eines derartigen Diffusionsproblems [26, 27]:

$$N(x, t) = 2q \cdot \sqrt{\frac{t}{D}} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp - \frac{x^2}{4Dt} - \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \cdot \operatorname{erfc} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (3.8)$$



**Abb. 3.3:** Schematische Darstellung eines spillover- bzw. backspillover-Vorgangs. a) Ein Gasmolekül (z. B. Wasserstoff) wird auf der Oberfläche des Katalysators (Pt), der auf einen Träger ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) aufgebracht ist, dissoziativ adsorbiert. Anschließend erfolgt die diffusive Verteilung der chemisorbierten Wasserstoffatome auf den Träger und eine Akzeptorphase (z. B. Wolframoxid). Dort erfolgt dann die Reaktion (im gewählten Beispiel zu Wolframbronzen). b) Der von Vayenas geprägte Begriff backspillover beschreibt den umgekehrten Vorgang: Die diffundierende Spezies wird auf dem Träger (ein Festelektrolyt, z. B. YSZ), genauer gesagt an der Dreiphasengrenze Katalysator/Träger/Gasphase, elektrochemisch generiert und diffundiert dann auf die Katalysatoroberfläche. [25]

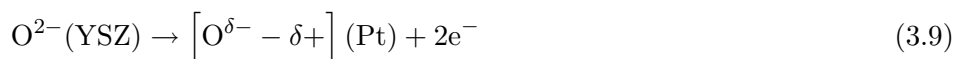
$x$  bezeichnet den Abstand von der spillover-Quelle (der Katalysatoroberfläche bzw. der Dreiphasengrenze),  $t$  die Zeit,  $N$  die Teilchendichte (Atome/ $\text{cm}^2$ ),  $q$  die Rate an einströmenden Sauerstoffatomen (Atome/( $\text{cm}\cdot\text{s}$ )) und  $D$  den Diffusionskoeffizienten ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

Hierbei muss man als zusätzliche Randbedingung annehmen (so genannte von-Neumann-Bedingung), dass eine konstante Rate von Sauerstoffatomen auf die halbunendlich ausgedehnte Oberfläche diffundiert. Die oben angegebene analytische Lösung (Gl. 3.8) lässt sich nur angeben, wenn zusätzlich noch die Desorption von (back)spillover-Teilchen in die Gasphase vernachlässigt wird.

Die backspillover-Spezies nimmt einen – im Vergleich zum „normal chemisorbierten“ Sauerstoff – stärker gebundenen Zustand ein. TDS-Experimente zeigen beispielsweise zwei Desorptionssignale: einen schwächer gebundenen (und hoch

reaktiven) Zustand, der bei  $T \approx 700$  K desorbiert (von Vayenas chemisorbiertem Sauerstoff zugeschrieben) und einen stärker gebundenen Zustand (*backspillover*-Sauerstoff, Desorption bei  $T \approx 780$  K) [13, 14].

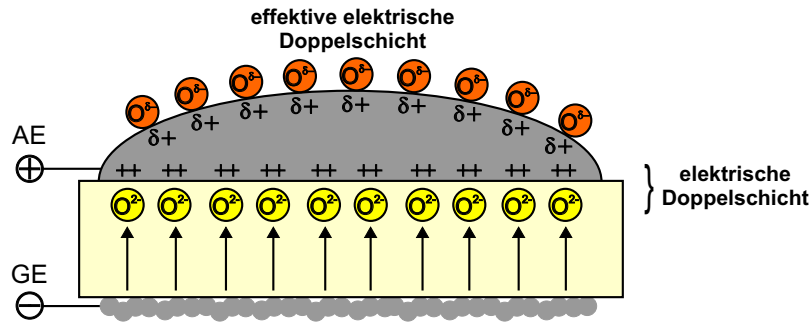
Beide Sauerstoff-Spezies werden bei der elektrochemischen Polarisierung der Platinelektrode gebildet: Der schwächer gebundene Adsorptionszustand wird sofort populiert, der *backspillover*-Zustand erst mit einer Zeitverzögerung. Die Bildungsgleichung der *backspillover*-Spezies kann folgendermaßen formuliert werden:



Die Schreibweise  $[\text{O}^{\delta-} - \delta+]$  soll andeuten, dass die negative Partialladung der *backspillover*-Spezies  $\text{O}^{\delta-}$  von einer positiven Bildladung  $\delta+$  im Platinmetall kompensiert, so dass insgesamt die Ladungsneutralität gewährleistet ist. Vayenas führt XPS- und Dipolmoment-Messungen an, die für  $\delta$  im Fall von Platin einen Wert von 2 nahelegen, so dass für die weiteren Überlegungen von einer stark gebundenen  $\text{O}^{2-}$ -Spezies auf Platin ausgegangen werden muss. Die (sehr schnelle) diffusive Verteilung dieser Spezies auf der Platinoberfläche ist nicht durch ihre Oberflächendiffusivität bestimmt, sondern nur durch die Rate ihrer Entstehung ( $I/2F$ ), da zwischen den  $[\text{O}^{\delta-} - \delta+]$ -Dipolen auf der Oberfläche eine Dipolabstoßung besteht. Welche Oberflächenplätze von der *backspillover*-Spezies populiert werden, ist bisher unbekannt.

Die *backspillover*-Spezies formt (gemeinsam mit der positiven Gegenladung im Metall) eine so genannte effektive Doppelschicht (zusätzlich zu der sich an der Grenzfläche YSZ/Pt ausbildenden Doppelschicht), vgl. Abb. 3.4. Auf





**Abb. 3.4:** Ausbildung einer effektiven Doppelschicht bei anodischer Polarisation der Pt-Arbeits Elektrode. Zwischen dem Festelektrolyten YSZ und der Arbeits Elektrode bildet sich ebenfalls eine elektrische Doppelschicht aus; verändert nach [7].

diese Weise wird die Austrittsarbeit der Metallelektrode signifikant geändert, wodurch wiederum die katalytische Aktivität des Metall drastisch geändert wird.

Die Änderung der Austrittsarbeit  $\Phi$  der Arbeits Elektrode steht nach Vayenas in einem 1:1-Zusammenhang mit der anliegenden Polarisationsspannung:

$$e \cdot \Delta V_{WR} = \Delta \Phi \quad (3.10)$$

Die Spannung  $\Delta V_{WR}$  lässt sich auch als Differenz der elektrochemischen Potentiale der Elektronen zwischen Arbeits- und Referenzelektrode ausdrücken<sup>1</sup>:

$$e \cdot \Delta V_{WR} = \tilde{\mu}_{e^-,RE} - \tilde{\mu}_{e^-,AE} \quad (3.11)$$

Das elektrochemische Potential der Elektronen, das dem Fermi-Niveau entspricht, lässt sich aufspalten in

$$\tilde{\mu}_{e^-} = \mu_{e^-} - e \cdot \varphi = E_F \quad (3.12)$$

<sup>1</sup>Diese und alle weiteren Gleichungen der Herleitung werden jeweils auf ein Teilchen, nicht auf ein Mol Teilchen bezogen

$\varphi$  bezeichnet hierbei das innere oder Galvani-Potential der Elektrode (in Bezug auf das wechselwirkungsfreie Vakuum),  $\mu_{e^-}$  ist das chemische Potential der Elektronen im Metall. Die Kombination beider Gleichungen ergibt

$$e \cdot \Delta V_{WR} = (\mu_{e^-,RE} - \mu_{e^-,AE}) - e \cdot (\varphi_{RE} - \varphi_{AE}) \quad (3.13)$$

Das Galvani-Potential  $\varphi$  beinhaltet zwei Anteile: das Oberflächenpotential  $\chi$  und das äußere Potential  $\psi$ :

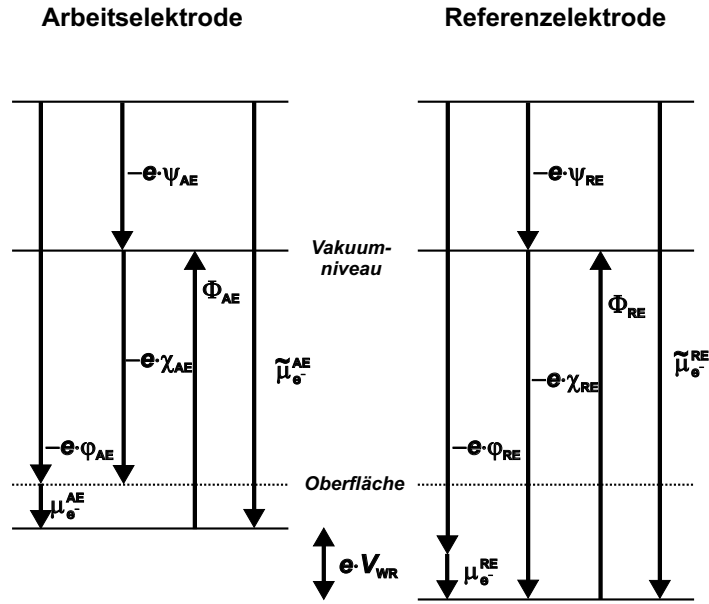
$$\varphi = \chi + \psi \quad (3.14)$$

Das äußere Potential  $\psi$  wird durch Ladungen auf der Oberfläche der Elektrode hervorgerufen. Um ein geladenes Teilchen aus dem Unendlichen bis unmittelbar vor die Oberfläche zu bringen, muss die Arbeit  $e \cdot \psi$  aufgewendet werden. Für die Ausbildung eines Oberflächenpotentials  $\chi$  ist die elektrische Doppelschicht, die (möglicherweise) an der Oberfläche des Metalls ausgebildet ist, verantwortlich. Die Arbeit, die man aufbringen muss, um ein Teilchen aus dem Inneren der Elektrode durch die Doppelschicht unmittelbar an die Oberfläche zu bringen, ist demnach  $e \cdot \chi$ .

Die Kombination von Gl. 3.12 und 3.13 ergibt

$$e \cdot \Delta V_{WR} = e \cdot \varphi_{WE} - e \cdot \varphi_{RE} = \tilde{\mu}_{e^-,RE} - \tilde{\mu}_{e^-,AE} + (\mu_{e^-,AE} - \mu_{e^-,RE}) \quad (3.15)$$

Die Austrittsarbeit  $\Phi$  eines Elektrons, das nach Gl. 3.12 dem elektrochemischen Potential der Elektronen entspricht, ist definiert als die Arbeit, die geleistet werden muss, um das Elektron aus dem Inneren der Elektrode in das wechselwir-



**Abb. 3.5:** Schematische Darstellung des Zusammenhangs zwischen Galvani-Potential  $\varphi$ , äußerem Potential  $\psi$ , Oberflächenpotential  $\chi$ , Austrittsarbeit  $\Phi$  und elektrochemischem Potential  $\tilde{\mu}$  für Arbeits- und Referenzelektrode für ein angelegtes Potential  $V_{WR}$ .

kungsfreie Vakuum ( $E_{vac}$ ) mit  $E_{kin} = 0$  zu bringen. Abb. 3.5 veranschaulicht die verschiedenen bisher beschriebenen Potentiale. Es muss also gelten

$$\Phi = E_{vac} - E_F = E_{vac} - \tilde{\mu}_{e-} \quad (3.16)$$

Das elektrochemische Potential eines Elektrons lässt sich als Summe der Austrittsarbeit und des äußeren Potentials darstellen (vgl. Abb. 3.5):

$$\tilde{\mu}_{e-} = -\Phi - e \cdot \psi \quad (3.17)$$

Kombiniert man diese Gleichung mit Gl. 3.15 ergibt sich

$$e \cdot \Delta V_{WR} = \Phi_{AE} - \Phi_{RE} + e \cdot (\psi_{AE} - \psi_{RE}) + (\mu_{AE} - \mu_{RE}) \quad (3.18)$$

Da sich die chemischen Potentiale der Elektronen beim Anlegen einer äußeren Polarisationsspannung nicht ändern, ergibt sich

$$e \cdot \Delta V_{\text{WR}} = \Delta \Phi + e \cdot \Delta \psi \quad (3.19)$$

Die angelegte Polarisationsspannung ist als die Summe der Austrittsarbeitänderung und der Änderung der äußeren Potentiale. Vayenas vergleicht nun diese allgemein abgeleitete Gleichung mit der experimentell gefundenen Beziehung (Gl. 3.10) und folgert, dass für die Festkörperelektrochemie gelten muss:

$$\Delta \psi = \psi_{\text{AE}} - \psi_{\text{RE}} = 0 \quad (3.20)$$

Mit der Begründung, dass die gesamte elektrochemische Zelle neutral ist und damit keine Netto-Ladung trägt und dass die effektive Doppelschicht (vgl. Abb. 3.4) insgesamt gesehen neutral ist (die Gegenladungen  $\delta+$  im Metall kompensieren die Ladungen  $\delta-$  der backspillover-Teilchen auf der Oberfläche), können – so Vayenas – auch die einzelnen äußeren Potentiale von Arbeits- und Referenzelektrode null gesetzt werden:

$$\psi_{\text{AE}} = \psi_{\text{RE}} = 0 \quad (3.21)$$

Die Konsequenzen aus dieser Ableitung sind weitgehend: Elektrochemische Zellen fungieren als Austrittsarbeitssensoren für die Arbeitselektrode, die einer (variablen) Gasphase ausgesetzt ist. Die Austrittsarbeit dieser Elektrode kann direkt (über die 1:1-Beziehung in Gl. 3.10) über die anliegende Polarisationsspannung variiert werden. Als mikroskopische Ursache für die Austrittsarbeitänderung nennt Vayenas die Migration der backspillover-Ionen

auf der Arbeitselektrode.

Der Hauptkritikpunkt an dieser Ableitung ist sicherlich, dass das äußere Potential der Arbeitselektrode  $\psi_{\text{AE}}$  null gesetzt wird. Sie ist wohl nur unter der Annahme gerechtfertigt, dass keine *Überschussladungen* an der Elektrodenoberfläche existieren bzw. eine zu jeder Zeit homogene Verteilung der Oberflächendipole gewährleistet ist. Schon eine geringe Zahl von Überschussladungen kann zu einer großen Änderung des Oberflächenpotentials führen (vgl. z. B. [15]). Außerdem sprechen die Möglichkeit, auf elektrochemischen Weg die Sauerstoffaktivität an der Dreiphasengrenze sehr stark zu erhöhen, und die Tatsache, dass man bei UHV-Experimenten unter Polarisationsbedingungen eine starke Druckerhöhung, also einen Verlust von Sauerstoff in die Gasphase beobachtet, dafür, dass die Diffusion des elektrochemisch generierten Sauerstoffs auf die Platinoberfläche ein *kinetisch* kontrollierter Vorgang ist.

Des Weiteren bereitet die Charakterisierung der *backspillover*-Spezies Probleme. Die einzige Untersuchung an Pt/YSZ-Elektroden zur Aufklärung des Bindungszustandes des elektrochemisch generierten Sauerstoffs vor Anfertigung dieser Arbeit bedient sich der integrativen XPS-Spektroskopie und wird zudem an porösen Elektroden durchgeführt, so dass in den O 1s-Spektren stets das darunter liegende YSZ-Substrat zu sehen ist und die Auswertung erschwert. Zudem konnte in den vorliegenden Experimenten das Auftreten einer backspillover-Spezies bei einer Bindungsenergie von  $E_{\text{B}} = 528,8$  eV nicht bestätigt werden. Eine genauere Analyse der genannten XPS-Untersuchung wird in Kap. 7.2 vorgenommen.



## Literatur zu Kapitel 3

- [1] L. R. Velho, R. W. Bartlett, *Diffusivity and Solubility of Oxygen in Platinum and Pt-Ni Alloys*, Metall. Trans. **3** (1972) 65-72
- [2] M. Salmeron, L. Brewer, G. A. Somorjai, *The structure and stability of surface platinum oxide and of oxides of other noble metals*, Surf. Sci. **112** (1981) 207-228
- [3] M. Stoukides, C. G. Vayenas, *The Effect of Electrochemical Oxygen Pumping on the Rate and Selectivity of Ethylene Oxidation on Polycrystalline Silver*, J. Catal. **70** (1981) 137-146
- [4] M. Stoukides, C. G. Vayenas, *The effect of electrochemical oxygen pumping on the rate and selectivity of propylene oxidation on silver in a solid electrolyte cell*, J. Electrochem. Soc. **131**(4) (1984) 839-845
- [5] C. G. Vayenas, S. Bebelis, S. Neophytides, *Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity*, J. Phys. Chem. **92** (1988) 5083-5085
- [6] I. V. Yentekakis, C. G. Vayenas, *The Effect of Electrochemical  $O^{2-}$  Pumping on the Steady State and Oscillatory Behavior of CO oxidation on Polycrystalline Pt*, J. Catal. **111** (1988) 170-188

- 
- [7] C. G. Vayenas, S. Bebelis, C. Pliangos, S. Brosda, D. Tsiplakides, *Electrochemical Activation of Catalysis (Promotion, Electrochemical Promotion, and Metal-Support Interactions)*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 2001
- [8] R. Lewis, R. Gomer, *Adsorption of Oxygen on Platinum*, Surf. Sci. **12** (1968) 157
- [9] P. R. Norton, *An Investigation of the Adsorption of Oxygen and Oxygen Containing Species on Platinum by Photoelectron Spectroscopy*, Surf. Sci. **47** (1975) 98-114
- [10] G. N. Derry, P. N. Ross, *High Coverage States of Oxygen Adsorbed on Pt(100) and Pt(111) Surfaces*, Surf. Sci. **140** (1984) 165-180
- [11] M. Peuckert, H. P. Bonzel, *Characterization of Oxidized Platinum Surfaces by X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Surf. Sci. **145** (1984) 239-259
- [12] C. Puglia, A. Nilsson, B. Hernnäs, O. Karis, P. Bennich, N. Mårtensson, *Physisorbed, chemisorbed and dissociated O<sub>2</sub> on Pt(111) studied by different core level spectroscopy methods*, Surf. Sci. **342** (1995) 119-133
- [13] S. G. Neophytides, C. G. Vayenas, *TPD and Cyclic Voltammetric Investigation of the Origin of Electrochemical Promotion in Catalysis*, J. Phys. Chem. **99**(47) (1995) 17063-17067
- [14] S. Neophytides, D. Tsiplakides, C. G. Vayenas, *Temperature-Programmed Desorption of Oxygen from Pt-Films Interfaced with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped ZrO<sub>2</sub>*, J. Catal. **178** (1998) 414-428
- [15] R. Parsons, *Comment on the paper entitled 'On the work function of the gas exposed electrode surfaces in solid state electrochemistry' by Professor C. G. Vayenas*, J. Electroanal. Chem. **486** (2000) 91-94



- 
- [16] M. A. Barteau, E. I. Ko, R. J. Madix, *The Adsorption of CO, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> on Pt(100)-(5 × 20)*, Surf. Sci. **102** (1981) 99-117
- [17] K. Griffiths, T. E. Jackman, J. A. Davies, P. R. Norton, *Interaction of O<sub>2</sub> with Pt(100) - I. Equilibrium measurements*, Surf. Sci. **138** (1984) 113-124
- [18] P. R. Norton, K. Griffiths, P. E. Bindner, *Interaction of O<sub>2</sub> with Pt(100) - II. Kinetics and energetics*, Surf. Sci. **138** (1984) 125-147
- [19] N. Freyer, M. Kiskinova, G. Pirug, H. P. Bonzel, *Oxygen Adsorption on Pt(110)-(1 × 2) and Pt(110)-(1 × 1)*, Surf. Sci. **166** (1986) 206-220
- [20] H. H. Rotermund, *Imaging of dynamic processes on surfaces by light*, Surf. Sci. Rep. 29 (1997) 265-364
- [21] A. von Oertzen, A. Mikhailov, H. H. Rotermund, G. Ertl, *Subsurface oxygen formation on the Pt(110) surface: experiment and mathematical modeling*, Surf. Sci. **350** (1996) 259-270
- [22] A. von Oertzen, H. H. Rotermund, S. Nettesheim, *Diffusion of carbon monoxide and oxygen on Pt(110): experiments performed with the PEEM*, Surf. Sci. **311** (1994) 322-330
- [23] W. C. Conner Jr., G. M. Pajonk, S. J. Teichner, *Spillover of sorbed species*, Adv. Catal. **34** (1986) 1-79
- [24] S. Khoobiar, *Particle to Particle Migration of Hydrogen Atoms on Platinum-Alumina Catalysts from Particle to Neighboring Particles*, J. Phys. Chem. **68** (1964) 411-412
- [25] G. M. Pajonk, *Spillover Effects*, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH-Verlagsgesellschaft Weinheim, 1997, S. 1064-1077

- [26] R. B. Banks, *Growth and Diffusion Phenomena*, Springer-Verlag Berlin, 1994
- [27] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press Oxford, 1973

## 4 Experimentelles

In diesem Abschnitt werden die beiden experimentellen Aufbauten beschrieben, die für die Messungen am Photoelektronen-Emissions-Mikroskop (PEEM) und am Röntgen-Photoelektronen-Mikroskop (SPEM) verwendet wurden. Außerdem werden kurz der für die Zyklovoltammetrie verwendete Aufbau und die verschiedenen Elektrodentypen, an denen Messungen vorgenommen worden sind, vorgestellt.

In beiden Fällen muss ein gravierender Nachteil in Kauf genommen werden, der sich auf die Experimente und deren Auswertung auswirkt: An der Referenzelektrode herrscht keine konstante Sauerstoffaktivität an, d. h. während der Polarisationsexperimente ändert sich das Potential dieser Elektrode und damit auch das an der Arbeitselektrode anliegende Potential.

Dieser Mangel tritt sowohl bei den PEEM-Experimenten als auch bei den SPEM-Experimenten auf. Im ersten Versuchsaufbau lässt sich über eine Verbesserung nachdenken, die auch (in der Folge der hier dargestellten Experimente) bereits umgesetzt worden ist [1]. Im zweiten sind die apparativen Restriktionen deutlich größer, hier ist dementsprechend auch die Integration einer Sauerstoff-Referenzzelle deutlich schwieriger (vgl. Kap. 4.2).

## 4.1 Aufbau zur Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie

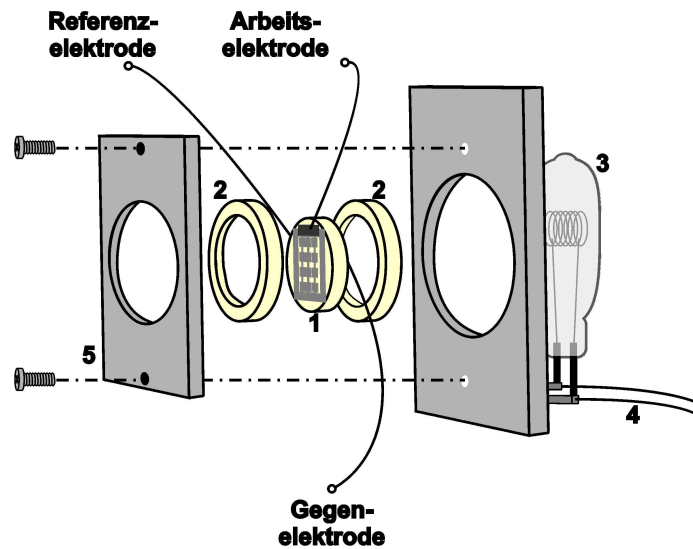
Die Experimente wurden am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover in einer 80 l-Standard-UHV-Kammer (Fa. Varian) durchgeführt, die mit Hilfe einer 360 l/s Turbomolekularpumpe (Fa. Leybold), einer 80 l/s Ionengetterpumpe (Fa. Varian) und einer Titansublimationspumpe (Fa. Varian) gepumpt wurde. Auf diese Weise konnte nach dem Ausheizen ein Basisdruck von  $p_0 \approx 2 \cdot 10^{-10}$  mbar erreicht werden.

Für die Säuberung der Probenoberflächen stand eine Argon-Sputterkanone (IQE 10/35) zur Verfügung. Für die Experimente selbst konnten die Gase Sauerstoff (Reinheit 5.3, Fa. Linde), Wasserstoff (Reinheit 5.0, Fa. Linde) und Kohlenstoffmonoxid (Reinheit 5.3, Fa. Messer-Griesheim) verwendet werden, jeweils bis zu einem Gesamtdruck von  $p_{\text{ges}} \approx 1 \cdot 10^{-5}$  mbar für die PEEM- und  $p_{\text{ges}} \approx 10^{-6}$  mbar für die SPEM-Experimente.

### Probenhalter

Der schematische Aufbau des Probenhalters, der für die Messungen am PEEM verwendet worden ist, ist in Abb. 4.1 dargestellt. Die Probe (Nr. 1 in Abb. 4.1) trägt auf der Vorderseite die zu untersuchende Arbeitselektrode (poröse Platinpaste, mikrostrukturiertes bzw. mittels PLD aufgebrachtes Platin) und auf der Rückseite die Gegen- und Referenzelektrode, die jeweils mit Hilfe von Leitplatin (Fa. Demetron) aufgebracht wurden.

Auf die Arbeitselektrode wurde ein ca. 10 mm x 5 mm großes Stück Platinfolie (der Dicke 20  $\mu\text{m}$ ), an das ein Platindraht angeschweißt war, zur elektrischen Kontaktierung aufgelegt. Gegen- und Referenzelektrode wurden auf die gleiche



**Abb. 4.1:** Schematischer Aufbau des für die PEEM-Messungen verwendeten Probenhalters. 1 – Probe mit Arbeitselektrode auf der Vorderseite und Gegen- und Referenzelektrode auf der Rückseite; 2 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramikringe zur elektrischen Isolierung der Probe und zum Anpressen der elektrischen Kontakte; 3 – Halogenlampe zum Heizen der Probe; 4 – Kupferleitungen zur Kontaktierung der Heizung; 5 – Metallblende

Weise kontaktiert.

Anschließend wurde die Probe zusammen mit den Kontakten zwischen zwei passend zugesägte Keramikringe (2) gelegt und mit Hilfe der Metallblende (5) im Probenhalter selbst fixiert. Die Heizung der Probe erfolgte mit Hilfe einer Halogenlampe (3), die hinter der Rückseite (elektrisch isoliert vom übrigen Probenhalter) montiert war. Auf diese Weise konnten Probentemperaturen von bis zu  $\vartheta \approx 500\text{ }^\circ\text{C}$  erreicht werden.

Dieser Probenhalter wurde an einem Standardmanipulator befestigt, mit dem eine  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Bewegung, eine  $360^\circ$ -Rotation und eine azimuthale Verkippung der Probe um  $\pm 2^\circ$  möglich waren.

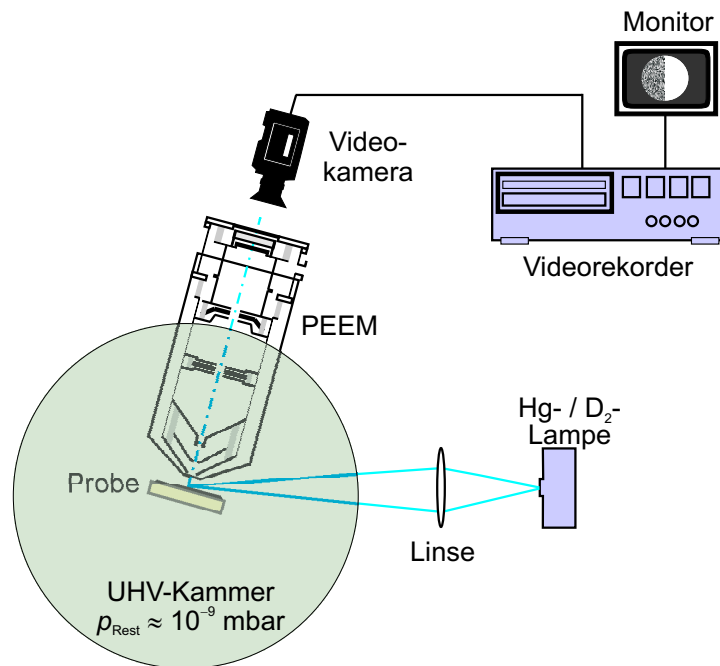
Es ist wichtig zu bemerken, dass in diesem Aufbau die Referenzelektrode derselben Gasatmosphäre ausgesetzt ist wie die Arbeitselektrode und keinem konstanten Sauerstoffpotential. Dieser Umstand bewirkt, dass bei elektrochemischer Polarisation der Arbeitselektrode das Potential der Referenzelektrode nicht konstant bleibt. Die Einzelheiten dieser Problematik werden in Kap. 6.7.1 erörtert.

### **Aufbau des Photoelektronen-Emissions-Mikroskops**

Die Probe wird mit einer 200 W-Deuterium-Hochdrucklampe (D 200 F, Firma Heraeus) unter einem Winkel von  $15^\circ$  bestrahlt. Das Emissionsmaximum dieser Lampe liegt bei 6,2 eV. Die durch die PEEM-Optik beschleunigten und fokussierten Photoelektronen werden auf einen Kanalplatten-Elektronenvervielfacher (Firma Galileo) abgebildet, der den Photostrom verstärkt, so dass er über einen Phosphorschirm sichtbar gemacht werden kann. Das Bild kann dann mit einer CCD-Kamera, die sich außerhalb des Vakuums befindet aufgenommen und mit einem S-VHS-Videorekorder aufgezeichnet werden (vgl. Abb. 4.2). Die zeitliche Auflösung liegt dementsprechend bei 40 ms, festgelegt durch die Bildwiederholfrequenz von 25 Bildern pro Sekunde der PAL-Norm. Die laterale Auflösung beträgt ca. 1  $\mu\text{m}$ . Die Funktionsweise des Mikroskops ist detailliert in Kap. 6.1 beschrieben, daher wird an dieser Stelle auf weitere Ausführungen verzichtet.

## **4.2 Aufbau zur Röntgen-Photoelektronen-Mikroskopie**

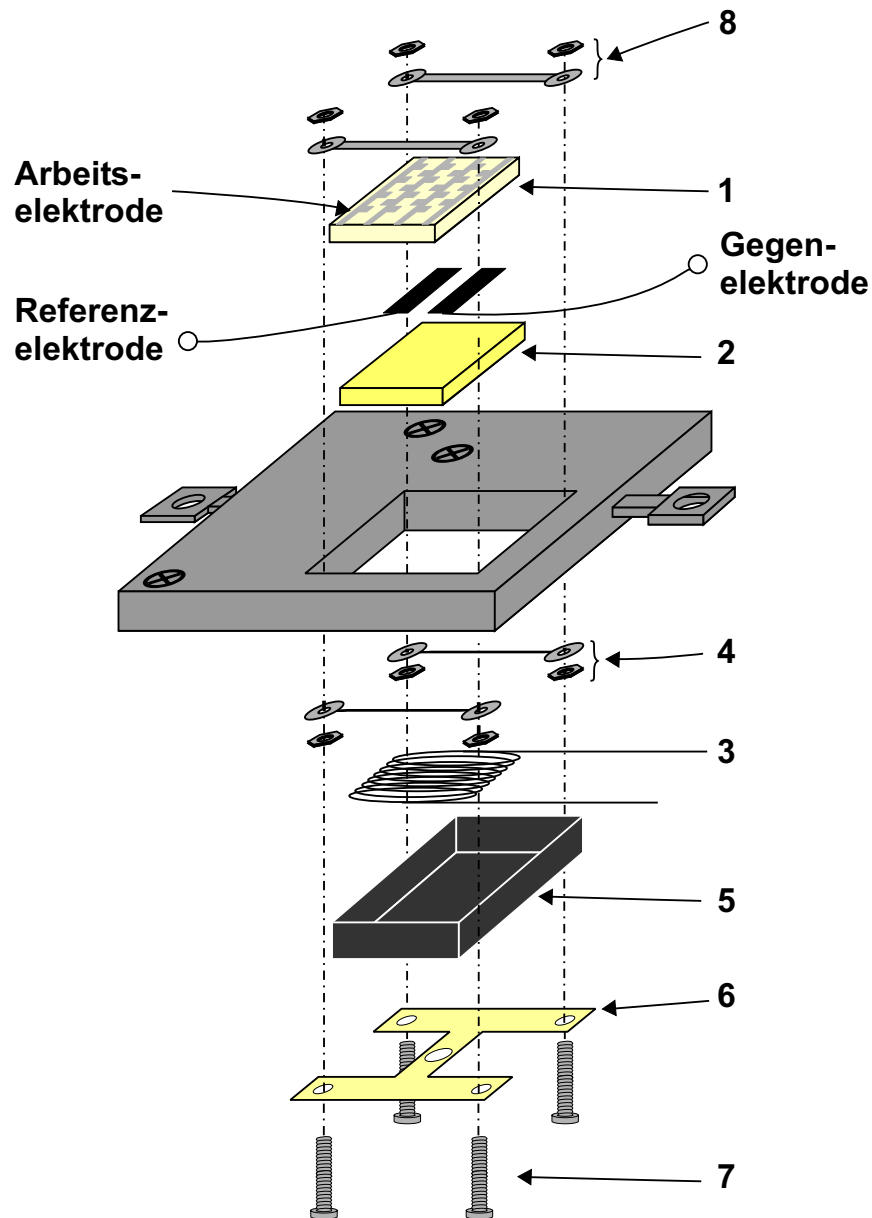
Die SPEM-Messungen wurden am Synchrotron-Speicherring *Elettra* in Trieste, Italien, durchgeführt. Im Folgenden werden kurz der verwendete Probenhalter und der Messaufbau der ESCA-Microscopy-Beamline vorgestellt.



**Abb. 4.2:** Schematischer Aufbau des verwendeten Photoelektronen-Emissions-Mikroskops.

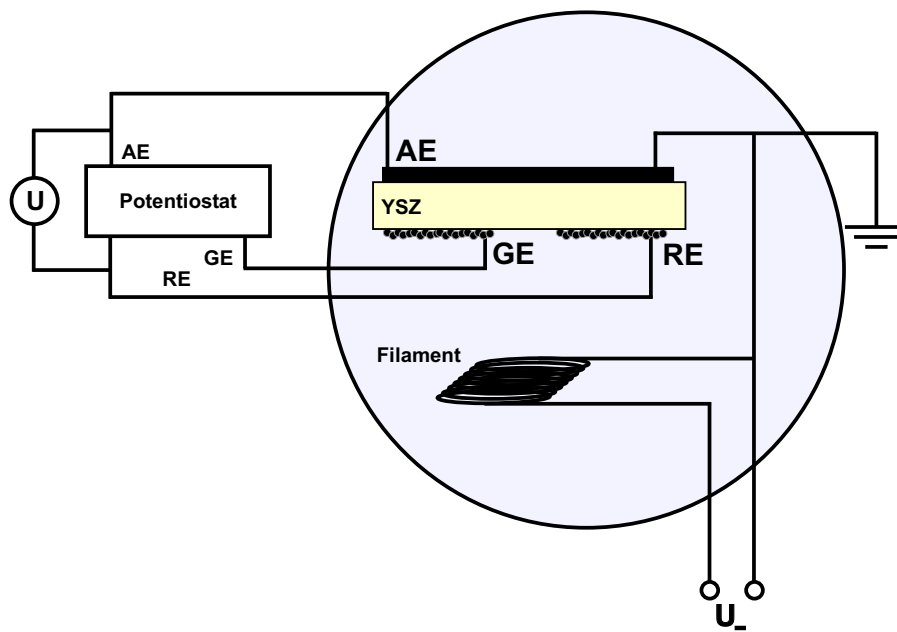
### Probenhalter

Aufgrund der beengten Platzverhältnisse musste für die SPEM-Messungen ein sehr kompakter experimenteller Aufbau gewählt werden, der in Abb. 4.3 schematisch gezeigt ist. Die Basis ist ein 25 mm x 25 mm großer Metallkörper, der an zwei gegenüberliegenden Seiten kleine Ösen trägt, mit deren Hilfe der Transfer des Probenhalters zwischen Präparations- und SPEM-Kammer (vgl. den folgenden Abschnitt) durchgeführt wird. In diesen Probenhalter sind – elektrisch isoliert – drei Schrauben eingelassen, die als elektrische Kontakte für die Heizung, die Referenz- und die Gegenelektrode dienen. Der Probenhalter selbst, ein Anschluss der Heizung und die Arbeitselektrode sind geerdet. Der genaue Schaltplan, der in den Experimenten verwendet worden ist, ist in Abb. 4.4 gezeigt.



**Abb. 4.3:** Schematischer Aufbau des Probenhalters für die SPEM-Messungen am Synchrotron-Speicherring *Elettra*, Trieste. **1** – Probe mit Arbeitselektrode auf der Vorderseite und Gegen- und Referenzelektrode auf der Rückseite; **2** –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramikscheibe zur Abschirmung der Probe gegen das Wolframfilament (**3**) und zum Anpressen der elektrischen Kontakte; **3** – Wolframfilament zum Heizen der Probe; **4** – Metallstege zum Auflegen der Probe, Fixierung durch Muttern auf den Stützschauben; **5** – Strahlungsschild aus Tantalblech; **6** – H-förmige Keramik als untere Montageplatte; **7** – Führungsschrauben; **8** – obere Metalllaschen zur Befestigung der Probe und Kontaktierung der Arbeitselektrode. Die jeweiligen Befestigungen der Teile **3**, **5** und **6** am Probenhalter sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.





**Abb. 4.4:** Schaltplan für die *in situ*-Polarisation der elektrochemischen Kette während der SPEM-Untersuchungen.

Die quadratische Bohrung im Probenhalter dient zur Aufnahme der Probe. Zunächst wird eine H-förmige  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik mittig in der Bohrung platziert und am Probenhalter befestigt. Vier M1.2-Schrauben werden von unten durch die Bohrungen der Keramik gesteckt und tragen den weiteren Aufbau. Die Heizung (ein Wolfram-Filament) wird an der Rückseite durch ein Tantalblech abgeschirmt, das zwei Aufgaben erfüllt: Zum einen dient es als Abschirmung der nach hinten abgegebenen Wärmestrahlung, zum anderen als Auffang für vom Filament abdampfendes Wolfram(oxid). Nun wird ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen auf zwei an den Standschrauben befestigte Metallstege aufgelegt, das die Probe gegen das Filament abschirmt. Auf die Probe selbst sind auf der Rückseite mit Leitplatin die Gegen- und Referenzelektrode aufgebracht. Mit zwei Stücken Platinfole, an denen jeweils ein Platindraht befestigt ist, werden diese beiden Elektroden mit den entsprechenden Kontakten des Probenhalters verbunden. Nun wird die

Probe aufgelegt. Die Arbeitselektrode wird mit zwei Metalllaschen kontaktiert, die zugleich zum Zusammenpressen des gesamten Aufbaus dienen.

Aufgrund der limitierten Anzahl von elektrischen Kontakten war es nicht möglich, ein Thermoelement in den Aufbau zu integrieren. Die Temperatur der Probe musste in der Präparationskammer mit Hilfe eines Pyrometers bestimmt werden. Da diese Methode leider mit großen Ungenauigkeiten behaftet ist<sup>1</sup>, weisen die für die SPEM-Experimente angegebenen Temperaturen einen Fehler von  $\pm 20$  °C auf.

Der große Nachteil dieses Probenhalters ist offensichtlich: Die Probe muss auf ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Plättchen gepresst werden. Damit ist eine Gaszufuhr zur Referenz- und Gegenelektrode nahezu unterbunden. Bei anodischer Polarisierung der Arbeitselektrode kann es also kaum oder gar nicht zum Sauerstoffeinbau an der Rückseite der Probe kommen. Dieser Umstand erklärt, weshalb die Polarisierungsexperimente am SPEM immer deutlich höhere Spannungen erfordern (bis zu  $V_{\text{WR}} \approx +3,6$  V) als die korrespondierenden PEEM-Experimente. Der Fluss von Sauerstoffionen durch den Festelektrolyten kann zum großen Teil nur dann aufrechterhalten werden, wenn das Material selbst zersetzt wird. Dies tritt erst bei deutlich erhöhten Spannungen auf.

An dieser Stelle kann für zukünftige Experimente über eine Verbesserung nachgedacht werden: Führt man auf der Rückseite eine  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  oder  $\text{Fe}/\text{FeO}_{1-x}$ -Tablette ein, kann diese sowohl als Sauerstoffquelle als auch als Sauerstoffreferenz in den Polarisierungsexperimenten dienen. Der Nachteil dieser Variante ist die rela-

---

<sup>1</sup>Zum einen musste durch das Sichtfenster der UHV-Kammer gemessen werden. Zum anderen musste das stark strahlende Wolframfilament unmittelbar vor der Temperaturmessung abgeschaltet werden, um nur die Wärmestrahlung der Probe aufzunehmen.

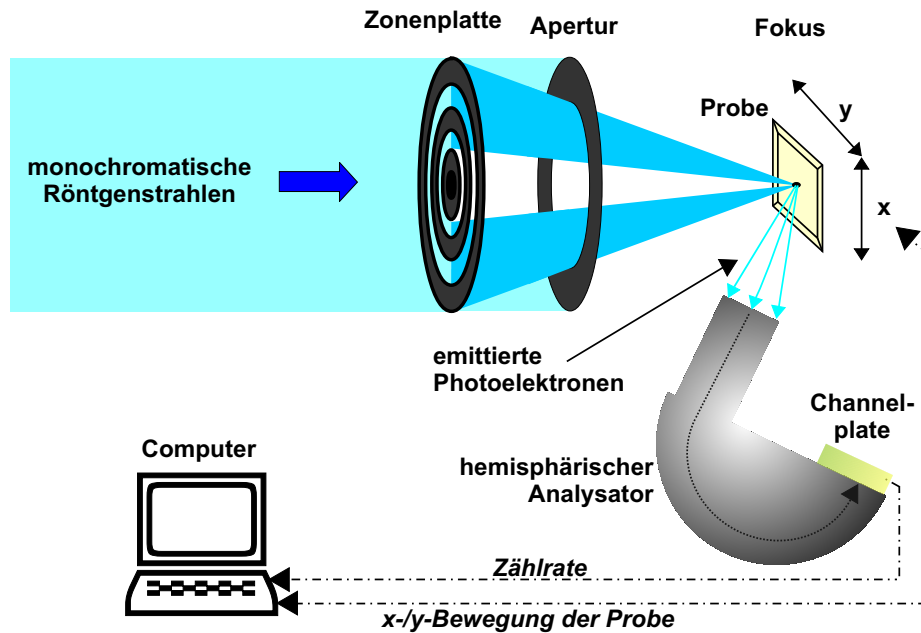
tiv kurze Haltbarkeit dieser Sauerstoffreferenz, ein konstantes Sauerstoffpotential wird nur einige Stunden aufrechterhalten [2, 3].

### Aufbau der ESCA Microscopy Beamline am Synchrotron Elettra, Trieste

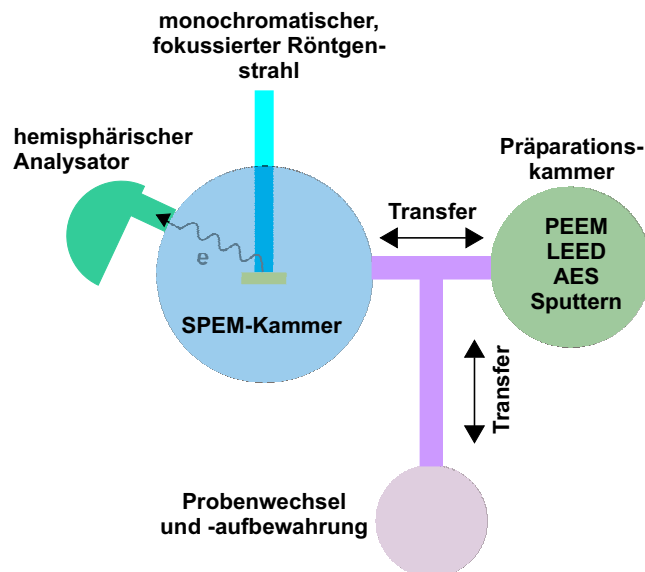
Abb. 4.5 zeigt den schematischen Aufbau des ESCA Mikroskops am Teilchenbeschleuniger *Elettra* in Trieste. Das kohärente Röntgenlicht des 2 GeV-Speicherrings wird über einen Undulator mit einer Periode von 56 mm aus dem Ring ausgekoppelt. Es wird fokussiert und durchläuft einen sphärischen Gittermonochromator. Eine Fresnelsche Zonenplatte fokussiert das Licht auf die Probenoberfläche mit einem Durchmesser von etwa 0,15  $\mu\text{m}$ . Der Beugungsstrahl nullter Ordnung wird mit Hilfe einer Apertur ausgeblendet. Die Zonenplatte wird gewählt, da ihr Fokuspunkt unabhängig von der Energie des eingestrahnten Röntgenlichts ist [4, 5].

Die Analyse der emittierten Photoelektronen erfolgt in einem hemisphärischen 48-Kanal-Analysator, der in einem Winkel von  $70^\circ$  zum Strahl ausgerichtet ist. Die Steuerung und Auswertung erfolgt über ein angeschlossenes Computersystem. Die Probe kann über Schrittmotoren grob und über Piezomotoren in  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Richtung fein positioniert werden; die Steuerung erfolgt ebenfalls über den PC.

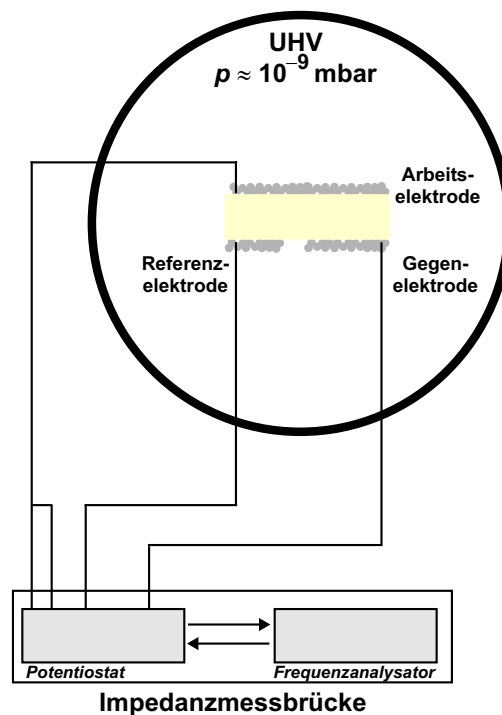
Das ESCA-Mikroskop ist Teil eines UHV-Kammersystems, das schematisch in Abb. 4.6 gezeigt ist. Bevor die Probe zur Untersuchung in die Mikroskopkammer eingeführt wird, kann eine Säuberung und Voruntersuchung in einer Präparationskammer vorgenommen werden. Hierzu sind eine Argon-Sputterkanone, ein Photoelektronen-Emissions-Mikroskop (PEEM) und ein Auger-Elektronen-Spektroskop (AES) vorhanden. Die Proben können über ei-



**Abb. 4.5:** Schematischer Aufbau des ESCA Mikroskops am Synchrotron-Speicherring *Elettra*, Trieste.



**Abb. 4.6:** Schematischer Aufbau des ESCA-Mikroskops am Synchrotron-Speicherring *Elettra*, Trieste.



**Abb. 4.7:** Experimenteller Aufbau für die Zyklovoltammetrie im Ultrahochvakuum.

ne Schleusenkammer, in der auch einige Proben gelagert werden können, ein- und ausgebaut werden.

### 4.3 Aufbau zur Zyklovoltammetrie

Die Zyklovoltammogramme wurden mit einer Impedanzmessbrücke IM6 der Fa. Zahner aufgenommen. Es wurde die schon bekannte Drei-Elektroden-Anordnung gewählt, deren schematischer Aufbau in Abb. 4.7 dargestellt ist. Während der Messung variiert der Potentiostat das zwischen Arbeits- und Referenzelektrode anliegende Potential  $V_{WR}$  und misst den Strom  $I$ , der zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließt.

Elektrode	Festelektrolyt	Untersuchungsmethode
poröses Platin	YSZ <sub>polykristallin</sub>	Zyklovoltammetrie, PEEM, SPEM
mikrostrukturiertes Platin	YSZ <sub>einkristallin</sub>	Zyklovoltammetrie, PEEM, SPEM
mittels PLD aufgebrachtes Platin (Orientierung: (111), um 30° verkippt)	YSZ(111)	PEEM, SPEM

**Tab. 4.1:** Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten Proben und Untersuchungsmethoden.

Der Probenhalter, der für diese Untersuchungen verwendet wurde, wurde bereits in Kap. 4.1 vorgestellt (vgl. auch Abb. 4.1).

Für die Kombination des PEEM-Experiments mit der Zyklovoltammetrie wurde aufgrund der gelegentlich vorkommenden Hochspannungsüberschläge von der Extraktorlinse des PEEMs auf die Probenoberfläche auf den Einsatz der Messbrücke verzichtet. Hierfür wurde stattdessen ein einfacher Spannungsrampengenerator verwendet.

## 4.4 Untersuchte Proben

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Typen von Platinelektroden untersucht. Tab. 4.1 gibt eine Übersicht über die verwendeten Proben und die eingesetzten Untersuchungsmethoden, Abb. 4.8 zeigt die Elektrodenanordnung für SPem- und PEEM-Messungen und Detailansichten der jeweiligen Arbeitselektroden.

### Poröse Platinelektroden

Die porösen Platinelektroden wurden von Prof. Vayenas (Patras, Griechenland) zur Verfügung gestellt. Sie wurden laut Vayenas nach folgender Vorschrift hergestellt:

Zunächst wird die Platinpaste (Fa. Engelhard) auf den Festelektrolyten (techn. YSZ) aufgetragen. Danach wird die Probe in Schritten von 7 °C pro Minute auf 400 °C aufgeheizt und dort für zwei Stunden gehalten. Mit der gleichen Aufheizrate wird die Temperatur dann für 30 Minuten auf 850 °C erhöht. Anschließend lässt man die Probe wieder auf Raumtemperatur abkühlen. Die Platinpaste wird zweimal aufgetragen.

Die auf diese Weise erhaltenen Elektroden weisen eine Porosität im Mikrometer-Bereich auf. In Abb. 6.10 (S. 121) ist eine PEEM-Aufnahme einer solchen Elektrode zu sehen; man erkennt deutlich die poröse Struktur der (im PEEM-Bild hell erscheinenden) Elektrode, an vielen Stellen scheint der (dunkel erscheinende) Festelektrolyt durch.

### Mikrostrukturierte Platinelektroden

Die mikrostrukturierten Platinelektroden wurden vom Fraunhofer-Institut für Angewandte Festkörperphysik (IAF) in Freiburg mit Hilfe des Verfahrens der Mikrolithographie hergestellt. Hierbei wird das Substrat (in diesem Fall YSZ) zunächst durch thermisches Verdampfen mit dem Elektrodenmaterial (Platin) in einer Dicke von 50 nm und anschließend mit einer Schicht fotoempfindlichen Lacks überzogen. Nun wird durch eine Maske, die die gewünschte Mikrostruktur auf die Substratoberfläche abbildet, belichtet. An den belichteten Stellen kann nun der (chemisch veränderte) Lack abgelöst werden, so dass das Platin wieder frei liegt und jetzt mit Hilfe einer Sputterkanone entfernt werden kann. Eine

Reinigung der Proben im Sauerstoff-Plasma schließt den Herstellungsprozess ab.

Der große Vorteil dieser insbesondere für die Halbleiterindustrie wichtigen Methode liegt vor allem in der Möglichkeit, sehr kleine, wohldefinierte Strukturen zu erhalten. Die charakteristische Größe der für die vorliegende Arbeit verwendeten kleinsten Mikrostrukturen liegt bei 40  $\mu\text{m}$ . Diese Größenordnung eignet sich gut für die Untersuchungen mit dem PEEM, dessen Auflösung bei ca. 1  $\mu\text{m}$  und dessen maximaler Bildausschnitt bei ca. 500  $\mu\text{m}$  liegt. Auch mit dem Spektromikroskop können derartige Strukturen in vertretbarer Zeit untersucht werden. Die Kantenrauigkeit der Mikrostrukturen liegt in der Größenordnung von 1  $\mu\text{m}$ .

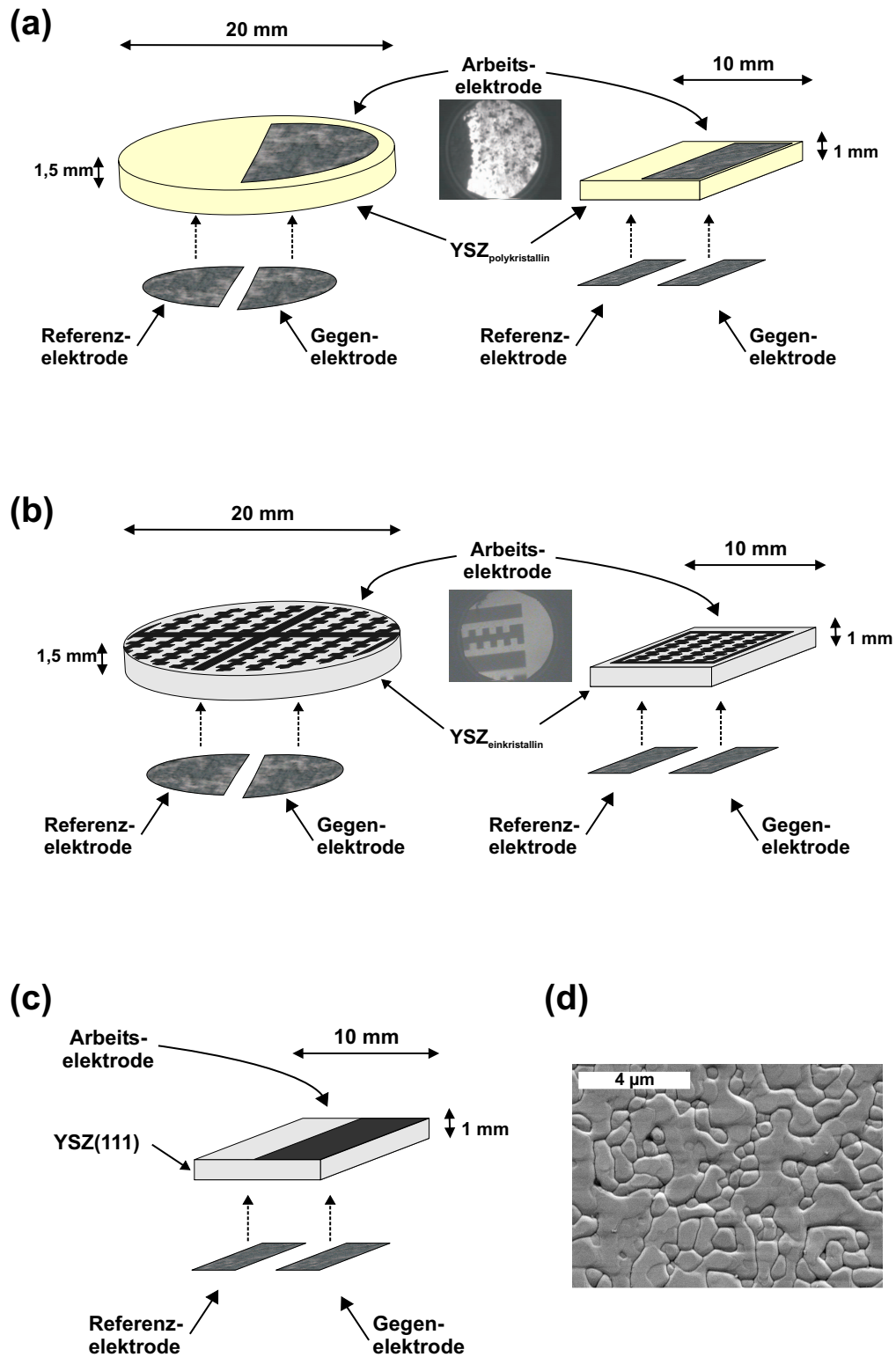
#### **Mittels PLD aufgebrachte Platinelektroden**

Schließlich wurden mit Hilfe der gepulsten Laserdeposition (PLD) Platinelektroden auf YSZ-Substrate mit der Orientierung (111) aufgebracht. Um dichte Elektroden zu erhalten, war nach dem Depositionsprozess aber ein Tempern bei  $\vartheta \approx 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  für mehrere Stunden erforderlich. Danach konnten im Mikrometermaßstab dichte Elektroden erhalten werden (vgl. Abb. 4.8(d)), deren Orientierung mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen worden ist<sup>2</sup>. Für die Details der Darstellung sei auf Ref. [6] verwiesen.

---

<sup>2</sup>vgl. die REM-Aufnahme und das Diffraktogramm auf S. 124





**Abb. 4.8:** Die drei Typen von Platinelektroden, deren Polarisationsverhalten mittels SPEM und PEEM untersucht worden ist: **(a)** poröse Elektrode, **(b)** mikrostrukturierte Elektrode, **(c)** mittels PLD aufgebrachte Elektrode, **(d)** REM-Bild der PLD-Elektrode (H. Fischer, JLU Gießen 2002). Die runden Proben ( $\varnothing$  20 mm) wurden für die PEEM-, die quadratischen (10 mm x 10 mm) für die SPEM-Experimente verwendet.



## Literatur zu Kapitel 4

- [1] T. Neubrand, *Aufbau und Erprobung einer Gasreferenzzelle für elektrochemische Messungen an Festkörperionenleitern im Ultrahochvakuum*, Wissenschaftliche Hausarbeit im Rahmen der Ersten Staatsprüfung, Universität Hannover 2000
- [2] W. Zipprich, H.-D. Wiemhöfer, U. Vohrer, W. Göpel, *In-Situ Photoelectron-Spectroscopy of Oxygen Electrodes on Stabilised Zirconia*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **99(10)** (1995) 1406-1413
- [3] U. Vohrer, *Elektronenspektroskopie an freien Oberflächen und Elektroden von stabilisiertem  $ZrO_2$* , Dissertation, Universität Tübingen 1992
- [4] M. Marsi, L. Casalis, L. Gregoratti, S. Günther, A. Kolmakov, J. Kovac, D. Lonza, M. Kiskinova, *ESCA Microscopy at ELETTRA: what it is like to perform spectromicroscopy on a third generation synchrotron radiation source*, J. Electron Spectrosc. **84** (1997) 73-83
- [5] L. Casalis, W. Jark, M. Kiskinova, D. Lonza, P. Melpignano, D. Morris, R. Rosei, A. Savoia, A. Abrami, C. Fava, P. Furlan, R. Pugliese, D. Vivoda, G. Sandrin, F.-Q. Wei, S. Contarini, L. DeAngelis, C. Gariazzo, P. Nataletti, G. R. Morrison, *ESCA microscopy beamline at ELETTRA*, Rev. Sci. Instrum. **66(10)** (1995) 4870-4875

- [6] H. Fischer, Dissertation, Universität Gießen, in Vorbereitung

## 5 Zyklovoltammetrie

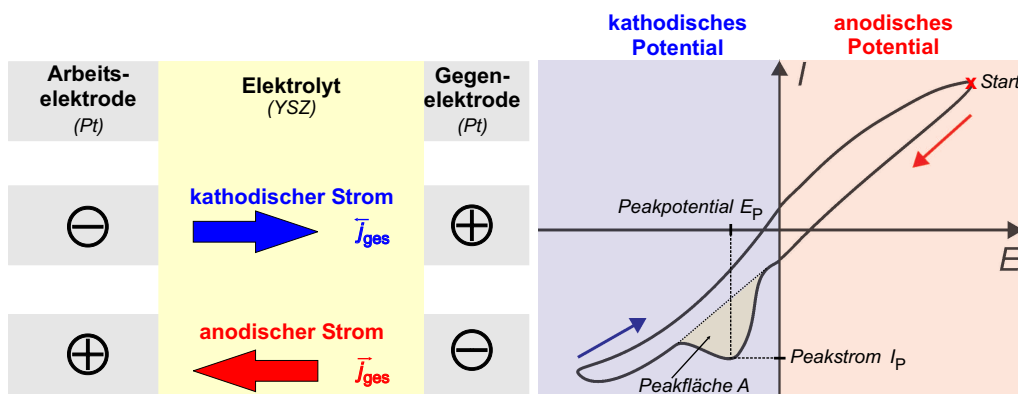
Im folgenden Kapitel werden zunächst kurz die Methode der Zyklovoltammetrie und die theoretische Behandlung von drei Grenzfällen von Elektrodenreaktionen behandelt. Anhand zweier typischer Beispiele wird dann ein Überblick über den Stand der Literatur zum System Pt/YSZ gegeben, bevor die eigenen experimentellen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert werden.

### 5.1 Theoretische Grundlagen

Die Zyklovoltammetrie ist eine weit verbreitete Technik zur elektrochemischen Untersuchung elektrokatalytischer Reaktionen in flüssigen Systemen und zur *ex situ* Charakterisierung der Oberflächen von Katalysatoren [1–3, 7]. Sie wird im Allgemeinen mit einer Drei-Elektroden-Anordnung (Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode) realisiert, wobei das zwischen Arbeits- und Referenzelektrode angelegte Potential linear zyklisch variiert wird. Als Spannungs-Zeit-Kennlinie erhält man also ein Sägezahn-Profil, und die Antwort des Systems wird als Strom-Zeit-Kurve aufgezeichnet. Durch Auftragung der korrespondierenden  $I(t)$ - $U(t)$ -Paare erhält man eine charakteristische, geschlossene Kurve (vgl. Abb. 5.1).

Die untere und obere Potentialgrenze, das Startpotential (bei anodischem oder kathodischem Potential), die Richtung des ersten Durchlaufs und die Durchlaufgeschwindigkeit  $v$  sind die experimentellen Variablen bei der Zyklovoltammetrie.

Zusätzlich wird häufig der Durchlauf zu einem bestimmten Zeitpunkt (auch zu Beginn) an einem bestimmten Potential angehalten. Wichtig zu bemerken ist außerdem der Unterschied zwischen dem ersten und allen folgenden Durchläufen eines Zykelvoltammogramms: Nur aus dem erstem Zyklus, der unter definierten Startbedingungen begonnen werden kann, lassen sich kinetische Größen reproduzierbar ermitteln.



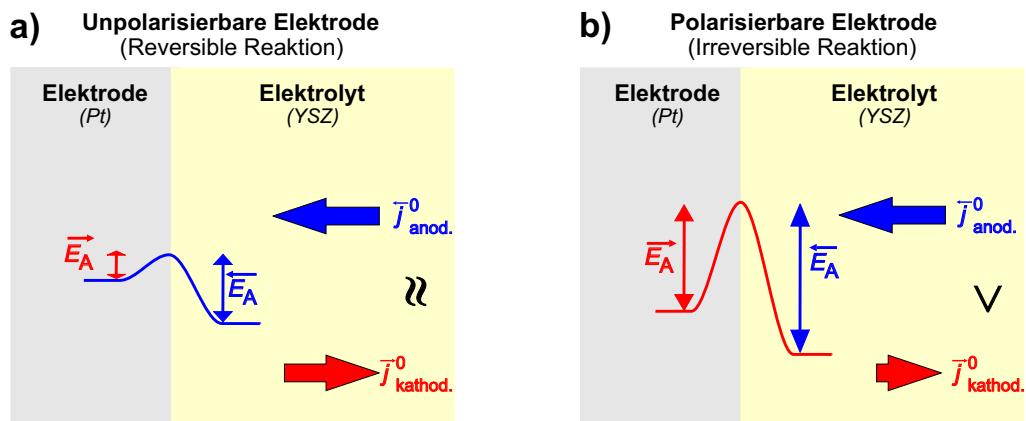
**Abb. 5.1:** links: Stromrichtungen in einer elektrochemischen Kette; rechts: Schematisches Aussehen eines Zykelvoltammogramms; die für die Auswertung relevanten Größen sind eingezeichnet.

Im Bereich positiver Spannungen (anodischer Bereich) treten Oxidationen, im kathodischen Bereich Reduktionen auf. Der Peakstrom  $I_P$  (auch als Stromspitze bezeichnet) und das Peakpotential  $E_P$  hängen von der Reversibilität der im betrachteten System ablaufenden Reaktionen ab.

Es lassen sich drei Grenzfälle von Elektrodenreaktionen unterscheiden:

1. eine „irreversible“ Reaktion: In diesem Fall unterscheiden sich die Aktivierungsenergien für Hin- und Rückreaktion stark, so dass die partielle Stromdichte für den Prozess mit der hohen Aktivierungsenergie sehr klein und der Ladungsdurchtritt in diese Richtung stark gehemmt ist (vgl. Abb. 5.2b).

2. eine reversible, vollständig adsorptionskontrollierte Reaktion: Hier sind die Aktivierungsenergien für Hin- und Rückreaktion klein und annähernd gleich, so dass sich auch die Austauschstromdichten kaum unterscheiden. Geschwindigkeitsbestimmend werden in diesem Fall die Adsorption bzw. Desorption der an der Reaktion beteiligten Spezies an der Elektrode (vgl. Abb. 5.2a).
3. eine vollständig diffusionskontrollierte Elektrodenreaktion: Hierbei ist die Diffusion der reaktiven Spezies zum Reaktionsort der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.



**Abb. 5.2:** a) Reversible Elektrodenreaktion: Die Aktivierungsenergien für die Hin- und Rückreaktion sind klein und von vergleichbarer Größe, die Elektrode wird kaum polarisiert; b) „Irreversible“ Elektrodenreaktion: Die Reduktion hat eine deutlich höhere Aktivierungsenergie und mithin eine kleinere Austauschstromdichte als die Oxidation, die Elektrode kann polarisiert werden.

Diese drei Fälle sollen im Folgenden kurz erläutert werden.

### 5.1.1 Vollständig diffusionskontrollierte Reaktionen

Zwei wesentliche Prozesse bestimmen die Stromantwort einer Elektrode:

1. der heterogene Ladungstransfer zwischen der Elektrode und der elektrochemisch aktiven Substanz, dessen Kinetik mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung beschrieben werden kann und
2. der Transport der elektrochemisch aktiven Substanz zur Elektrode, der sich – wenn man die Migration im elektrischen Feld außer Acht lässt – mit Diffusionsgleichungen beschreiben lässt.

Verläuft der Prozess des Ladungstransfers schnell und ist somit die Diffusion der Spezies, die an der Elektrodenreaktion beteiligt ist, geschwindigkeitsbestimmend (**vollständig diffusionskontrollierter Fall**), lässt sich für eine planare Elektrode ein Zusammenhang zwischen dem Peakstrom  $I_P$  und der Durchlaufgeschwindigkeit  $v$  ableiten [7].

Betrachten wir folgende Reaktionsgleichung:



bei der die oxidierte ( $S_{\text{ox}}$ ) und die reduzierte Form ( $S_{\text{red}}$ ) eines Stoffes in einer Lösung vorliegen. Nimmt man an, dass nur semiinfinite planare Diffusion stattfindet und die Durchtrittsreaktion unendlich schnell erfolgt, ist die Durchtrittsüberspannung  $\eta_D$  gleich null, und die gesamte Überspannung  $\eta$  ist gleich einer Konzentrationsüberspannung  $\eta_C$ :

$$\eta = \eta_D + \eta_C = \eta_C \quad (5.2)$$



Mit Hilfe des 2. Fickschen Gesetzes lässt sich der Transport der oxidierten/reduzierten Spezies beschreiben:

$$\frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial t} = D_{\text{ox}} \frac{\partial^2 c_{\text{ox}}}{\partial x^2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial c_{\text{red}}}{\partial t} = D_{\text{red}} \frac{\partial^2 c_{\text{red}}}{\partial x^2} \quad (5.3)$$

$D_{\text{ox}}$  bzw.  $D_{\text{red}}$  bezeichnen die (als konzentrationsunabhängig angenommenen) Fickschen Diffusionskoeffizienten der oxidierten bzw. reduzierten Spezies. Unter den Voraussetzungen, dass das Experiment am anodischen Umkehrpunkt des Potentials beginnt, die oxidierte Spezies zu Anfang homogen in der Lösung verteilt vorliegt und sich die Konzentration im Volumen der Lösung während des Experimentes nicht ändert (semiinfiniten Diffusionsraum), können folgende Anfangs- bzw. Randbedingungen aufgestellt werden:

$$c_{\text{ox}}^s = c_{\text{ox}}^0, \quad c_{\text{red}}^s = 0 \quad \text{für } t = 0, x = 0 \quad (5.4)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} c_{\text{ox}}(t, x) = c_{\text{ox}}^0, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} c_{\text{red}}(t, x) = 0, \quad \text{für } t > 0 \quad (5.5)$$

$c^0$  bzw.  $c$  bezeichnet die Konzentration einer Spezies zum Zeitpunkt  $t = 0$  bzw.  $t$  im Volumen der Lösung,  $c^s$  die Konzentration an der Elektrodenoberfläche.

Durch Kombination des ersten Fickschen Gesetzes

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (5.6)$$

mit dem Faradayschen Gesetz ergeben sich zwei weitere Randbedingungen, die festhalten, dass der Stoffumsatz an der Elektrodenoberfläche proportional zum geflossenen Strom ist:

$$-J_{\text{ox},s} = -\frac{I(t)}{n_{\text{ox}}FA} = D_{\text{ox}} \left[ \frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (5.7)$$

$$-J_{\text{red,s}} = -\frac{I(t)}{n_{\text{red}}FA} = D_{\text{red}} \left[ \frac{\partial c_{\text{red}}}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (5.8)$$

$n_{\text{ox}}$  bzw.  $n_{\text{red}}$  bezeichnet die Ladungszahl der oxidierten bzw. reduzierten Spezies,  $F$  die Faraday-Konstante und  $A$  die Fläche der Elektrode.

Das Potential der Arbeitselektrode  $E(t)$  wird mit einer konstanten Durchlaufgeschwindigkeit  $v$  verändert, das Startpotential sei  $E$ . Zur Zeit  $t = t_r$  wird die Scanrichtung umgekehrt:

$$E(t) = E - vt \quad 0 < t \leq t_r \quad (5.9)$$

$$E(t) = E - vt_r + v(t - t_r) \quad t > t_r \quad (5.10)$$

Da wir den Fall der diffusionskontrollierten Elektrodenreaktion betrachten wollen, stellt sich das Verhältnis der Konzentration von oxidierte zu reduzierte Spezies an der Elektrodenoberfläche aufgrund der ungehemmten Durchtrittsreaktion schnell ein und kann mit Hilfe der Nernstschen Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{c_{\text{ox}}^s}{c_{\text{red}}^s} = \exp \left[ \frac{nF}{RT} \cdot (E(t) - E^0) \right] \quad (5.11)$$

wobei  $E^0$  das Standardpotential bezeichnet.

Unter Berücksichtigung der Randbedingungen, Anwendung der Laplace-Transformation und anschließender numerischer Rücktransformation ergibt sich für den resultierenden Strom [7]:

$$I = -n \cdot F \cdot A \cdot c_{\text{ox}}^0 \cdot \sqrt{\pi \cdot D_{\text{ox}} \cdot \sigma} \cdot \chi(\sigma \cdot t) \quad (5.12)$$

mit  $\sigma = \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \cdot v$

$\chi(\sigma \cdot t)$  numerisch gelöste Integralgleichung (tabelliert, z. B. in [7]).

Der Strom ist also proportional zur Quadratwurzel  $\sqrt{v}$  der Durchlaufgeschwindigkeit, die Form des Peaks wird durch die numerisch zu lösende Integralgleichung  $\chi(\sigma t)$  bestimmt.

Weiterhin ergibt sich für den Peakstrom  $I_P$  im reduktiven Halbscan:

$$I_P = -2,69 \cdot 10^5 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\sqrt{V} \cdot \text{mol}} \cdot \sqrt{n^3} \cdot A \cdot \sqrt{D_{\text{ox}}} \cdot c_{\text{ox}}^0 \cdot \sqrt{v} \quad (5.13)$$

Schließlich korreliert das Peakpotential  $E_P$  mit dem sog. Halbpeakpotential  $E_{P/2}$ :

$$|E_P - E_{P/2}| = 2,2 \cdot \frac{R \cdot T}{n \cdot F} = \frac{56,6}{n} \text{mV} \quad (5.14)$$

Zwischen Oxidations- und Reduktionspeak ergibt sich eine Potentialdifferenz von  $\frac{57,0}{n} \text{mV}$ .

### 5.1.2 Vollständig irreversible Reaktionen

Ist bei der Reaktion



der Ladungsdurchtritt in eine Richtung (in diesem Fall für die Rückreaktion  $\text{S}_{\text{red}} \rightarrow \text{S}_{\text{ox}} + n\text{e}^-$ ) nahezu vollständig gehemmt, ist also die Geschwindigkeitskonstante für diese Rückreaktion vernachlässigbar klein, spricht man von einer irreversiblen Reaktion. In diesem Beispiel fließen im gesamten anodischen (d. h. oxidierenden) Potentialbereich keine faradayschen Ströme und die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt bzw. die sich dort ausbildende elektrische Doppelschicht kann als Kondensator betrachtet werden [5, 7]. Seine Kapazität hängt von der Ausdehnung der starren und der diffusen Doppelschicht, von etwaigen Adsorbaten, der Dielektrizitätskonstante des Elektrolyten und damit vom Potential der

Elektrode ab. Im Zykvoltammogramm beobachtet man nur für die Hinreaktion einen Peak im kathodischen Potentialbereich.

Der kapazitive Strom ist gegeben durch:

$$I_c(t) = C_d(\varphi) \frac{d\varphi}{dt} \quad (5.16)$$

$C_d(\varphi)$  bezeichnet dabei die differentielle Doppelschichtkapazität, die vom angelegten Potential abhängt. Ändert sich dieses linear mit der Zeit, verhält sich der gemessene Strom proportional zur Kapazität  $C_d$ , die sich auf diese Weise einfach messen lässt. Experimentelle  $C_d(\varphi)$ -Werte liegen zwischen  $5 \mu\text{Fcm}^{-1}$  und  $50 \mu\text{Fcm}^{-1}$  [2].

An die Stelle von Gl. 5.11 tritt der Ausdruck:

$$\frac{I}{FA} = D_{\text{ox}} \left[ \frac{\partial c_{\text{ox}}(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} = k(t) c_{\text{ox}}(t) \quad (5.17)$$

mit

$$k(t) = k^0 \cdot \exp \left[ -\frac{\alpha F}{RT} (E(t) - E^0) \right] \quad (5.18)$$

$k_0$  bezeichnet hier den präexponentiellen Faktor,  $\alpha$  den Durchtrittsfaktor und  $E(t)$  bzw.  $E^0$  das Potential zur Zeit  $t$  bzw. das Standardpotential.

Führt man Gl. 5.9 ein, ergibt sich

$$k(t) c_{\text{ox}}(t) = k^0 \cdot \exp \left[ -\frac{\alpha F}{RT} (E_i - E^0) \right] \cdot c_{\text{ox}}(t) \cdot \exp \left[ \frac{\alpha F v}{RT} \cdot t \right] \quad (5.19)$$

Die Lösung dieses Gleichungssystems mit denselben Randbedingungen wie im ersten Fall (vgl. Gl. 5.9 und 5.10) ist wiederum nur numerisch nach einer Laplace-Transformation möglich. Man erhält folgenden Ausdruck:

$$I = -F \cdot A \cdot c_{\text{ox}}^0 \cdot \sqrt{\alpha \cdot \pi \cdot D_0 \cdot \sigma} \cdot \chi(\alpha \cdot \sigma \cdot t) \quad (5.20)$$

mit  $\sigma = \frac{F}{R \cdot T} \cdot v$

und  $\chi(\alpha \cdot \sigma \cdot t)$  eine numerisch gelöste Integralgleichung (tabelliert).

Der (Butler-Volmersche) Durchtrittsfaktor  $\alpha$  bestimmt also im Fall einer irreversiblen Elektrodenreaktion zum einen als Vorfaktor  $\sqrt{\alpha}$ , zum anderen durch das numerische Integral  $\chi(\alpha \sigma t)$  die Form des Zyklovoltammogramms. Der Strom steigt mit der Quadratwurzel der Scangeschwindigkeit an, und für den Peakstrom ergibt sich folgender Ausdruck:

$$I = -2,99 \cdot 10^5 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\sqrt{V} \cdot \text{mol}} \cdot n \cdot A \cdot \sqrt{\alpha \cdot n_a} \cdot \sqrt{D_0} \cdot c_{\text{ox}}^0 \cdot \sqrt{v} \quad (5.21)$$

Auch das Peakpotential ist in diesem Fall eine Funktion der Durchlaufgeschwindigkeit:

$$E_P = E_R - \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n_a \cdot F} \cdot \sqrt{0,780 + \ln \frac{\sqrt{D_0}}{k_0} + \ln \frac{\alpha \cdot n_a \cdot F \cdot v}{R \cdot T}} \quad (5.22)$$

Bei zunehmender Durchlaufgeschwindigkeit  $v$  verschiebt sich das Peakpotential also zu negativeren (kathodischen) Potentialen.

Wenn sowohl die Oxidations- als auch die Reduktionsreaktion möglich sind, deren Geschwindigkeitskonstanten aber klein sind, spricht man von *quasi-reversiblen Reaktionen*. Die Peakpotentiale sind auch in diesem Fall Funktionen der Durchlaufgeschwindigkeit, das Zyklovoltammogramm zeigt aber abgeflachte Oxidations- bzw. Reduktionspeaks, deren Peakpotentiale um so weiter auseinander

ander liegen, je kleiner die Geschwindigkeitskonstanten sind. Die Peakströme können sich ebenfalls unterscheiden.

### 5.1.3 Reversible, vollständig adsorptionskontrollierte Reaktionen

An elektrochemisch aktiven Elektroden lässt sich häufig die so genannte **Deckschichtbildung** beobachten [5, 7, 8]. Hierbei kommt es zur Ausbildung von Chemisorptionsschichten aus Atomen oder Molekülen der Edukte auf der Elektrodenoberfläche. Ein Teil des im Zykvoltammogramm zu beobachtenden Gesamtstroms ist also ein kapazitiver Ladestrom eines Doppelschicht-Kondensators. Dieser Strom wird von faradayschen Anteilen überlagert, die aus chemischen Reaktionen (beispielsweise der Reduktion von Sauerstoff) an der Elektrode resultieren.

Von vollständig adsorptionskontrollierten Reaktionen spricht man auch, wenn die Durchlaufgeschwindigkeit so hoch ist, dass im Zeitraum des Experiments keine nennenswerte Diffusion stattfinden kann.

Für den resultierenden Strom lässt sich in diesem Fall folgender Ansatz formulieren:

$$-\frac{\partial \Gamma_{\text{O}}(t)}{\partial t} = \frac{\partial \Gamma_{\text{R}}(t)}{\partial t} = \frac{I}{n_{\text{O/R}} \cdot F \cdot A} \quad (5.23)$$

$\Gamma_{\text{O}}$  bzw.  $\Gamma_{\text{R}}$  bezeichnet hierbei die adsorbierten Stoffmengen an oxidiert oder reduzierter Spezies zur Zeit  $t$ . Nimmt man an, dass die Adsorption nicht potentialabhängig ist und dass sich die adsorbierten Spezies nicht gegenseitig beeinflussen, ergeben sich aus der Langmuir-Isotherme folgende Ausdrücke für die Bedeckungsgrade:

$$\Gamma_{\text{ox}} = \frac{\Gamma_{\text{ox,s}} \cdot K_{\text{ox}} \cdot c_{\text{ox,s}}(t)}{1 + K_{\text{ox}} \cdot c_{\text{ox,s}} + K_{\text{red}} \cdot c_{\text{red,s}}} \quad (5.24)$$

$$\Gamma_{\text{red}} = \frac{\Gamma_{\text{red,s}} \cdot K_{\text{red}} \cdot c_{\text{red,s}}(t)}{1 + K_{\text{ox}} \cdot c_{\text{ox,s}} + K_{\text{red}} \cdot c_{\text{red,s}}} \quad (5.25)$$

wobei  $K_{\text{ox}} = \exp \left\{ -\frac{\Delta G_{\text{ox}}^0}{RT} \right\}$  bzw.  $K_{\text{red}} = \exp \left\{ -\frac{\Delta G_{\text{red}}^0}{RT} \right\}$  die freien Standardenthalpien für die Adsorption der oxidierten bzw. reduzierten Spezies enthalten und  $c_{\text{ox,s}}$  bzw.  $c_{\text{red,s}}$  die Konzentrationen der entsprechenden Spezies an der Elektrodenoberfläche bezeichnen.

Dividiert man beide Gleichungen durcheinander, kürzt  $K_{\text{ox,red}} \cdot \Gamma_{\text{ox,red}} = b_{\text{ox,red}}$  ab und setzt in die Nernstsche Gleichung ein, ergibt sich

$$\frac{\Gamma_{\text{ox}}(t)}{\Gamma_{\text{red}}(t)} = \frac{b_{\text{ox}}}{b_{\text{red}}} \cdot \exp \left[ \frac{n \cdot F}{R \cdot T} \cdot (E - E^0) \right] \quad (5.26)$$

Durch Kombination dieser vier Gleichungen erhält man schließlich folgenden Ausdruck für den faradayschen Strom bei adsorptionskontrollierten Reaktionen:

$$I = \frac{n^2 F^2}{RT} \cdot \frac{A \cdot \Gamma^* \cdot \frac{b_{\text{ox}}}{b_{\text{red}}} \cdot \exp \left[ \frac{nF}{RT} \cdot (E - E^0) \right] \text{ V}}{\left\{ 1 + \frac{b_{\text{ox}}}{b_{\text{red}}} \cdot \exp \left[ \frac{nF}{RT} \cdot (E - E^0) \right] \right\}^2 \text{ C}} \quad (5.27)$$

wobei  $\Gamma^* = \Gamma_{\text{ox}}(t) + \Gamma_{\text{red}}(t)$  die Gesamtzahl der auf der Elektrodenoberfläche adsorbierten Teilchen bezeichnet.

Setzt man voraus, dass reduzierte und oxidierte Spezies gleichermaßen adsorbiert werden ( $b_{\text{O}} = b_{\text{R}}$ ), ergibt sich, dass der Peakstrom direkt proportional zur Durchlaufgeschwindigkeit ist:

$$\frac{I_{\text{P}}}{A} = \frac{n^2 \cdot F^2}{4 \cdot R \cdot T} \cdot A \cdot \Gamma_{\text{O}}^* \cdot v \quad (5.28)$$

Die Peaklage schließlich wird durch die Adsorptionenthalpien der Adsorbate bestimmt:

$$E_{\text{P}} = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{b_{\text{ox}}}{b_{\text{red}}} \quad (5.29)$$

Haben reduzierte und oxidierte Spezies die gleichen Adsorptionseigenschaften, liegen Reduktions- und Oxidationspeak beim gleichen Elektrodenpotential. Wird z. B. die oxidierte Form stärker adsorbiert als die reduzierte, ist der Reduktionspeak zu negativeren Potentialen verschoben und umgekehrt.

Ein im Hinblick auf das untersuchte System wichtiger Fall einer adsorptionskontrollierten Reaktion soll noch kurz angesprochen werden: Wird eine oxidierte Spezies adsorbiert und in einem *vollkommen irreversiblen* Schritt reduziert, muss Gl. 5.26 durch folgenden kinetischen Ausdruck ersetzt werden:

$$\frac{I}{F \cdot A} = k_f \cdot \Gamma_{\text{ox}}(t) \quad (5.30)$$

wobei  $k_f$  (sehr vereinfacht gesagt) die Geschwindigkeitskonstante für die Reduktion der oxidierten Spezies (beispielsweise den Einbau von adsorbiertem Sauerstoff in einen Festelektrolyten) darstellt.  $\Gamma_{\text{ox}}(t)$  stellt den zeitabhängigen Bedeckungsgrad dar. Auf diese Weise erhält man – in Analogie zu Gl. 5.28 – den Ausdruck

$$\frac{I_P}{A} = \frac{\alpha F^2 A \Gamma_{\text{ox}}^*}{2,718 RT} \cdot v \quad (5.31)$$

der wiederum eine direkte Proportionalität zwischen dem Peakstrom  $I_P$  und der Durchlaufgeschwindigkeit  $v$  zeigt [7]. Ein solcher Zusammenhang besteht auch im Fall kapazitiver Ströme (vgl. das folgende Kapitel), so dass häufig die Adsorption bzw. die Eigenschaften adsorbierter Schichten als eine „Pseudokapazität“ behandelt werden können.

#### 5.1.4 Einfluss kapazitiver Ströme

Die bisherigen, grundsätzlichen Überlegungen haben nur faradaysche Stromanteile berücksichtigt; in einer Elektrolytlösung wird es jedoch an jeder Elektro-



de zum Aufbau einer elektrischen Doppelschicht kommen, deren Dicke von der Konzentration des Elektrolyten, der elektrochemisch aktiven Oberfläche und dem Elektrodenpotential abhängt. Für eine differentielle Doppelschichtkapazität gilt:

$$dQ = C(U)dU \quad (5.32)$$

Einen Ausdruck für den kapazitiven Stromanteil  $I_c$  erhält man durch Ableiten nach der Zeit, wobei  $v = \frac{dU}{dt}$  ist:

$$I_c = C(U) \cdot v \quad (5.33)$$

Man erkennt, dass kapazitive Ströme linear mit der Durchlaufgeschwindigkeit ansteigen. Sie müssen zu den faradayschen Stromanteilen addiert werden und liefern bei konstanter Doppelschichtkapazität einen (kapazitiven) Basisstrom, der bei großen  $C(U)$ -Werten und hohen Durchlaufgeschwindigkeiten u. U. starke Störungen im Zyklovoltammogramm verursachen kann.

### 5.1.5 Einfluss des Elektrolytwiderstandes

Wenn der Elektrolyt zwischen Arbeits- und Referenzelektrode einen nicht zu vernachlässigenden Widerstand darstellt, kommt es bei Stromfluss zu einem Spannungsabfall  $R$ . Das Potential der Arbeitselektrode muss in diesem Fall um einen (zeitlich nicht konstanten!) „IR-Drop“ korrigiert werden:

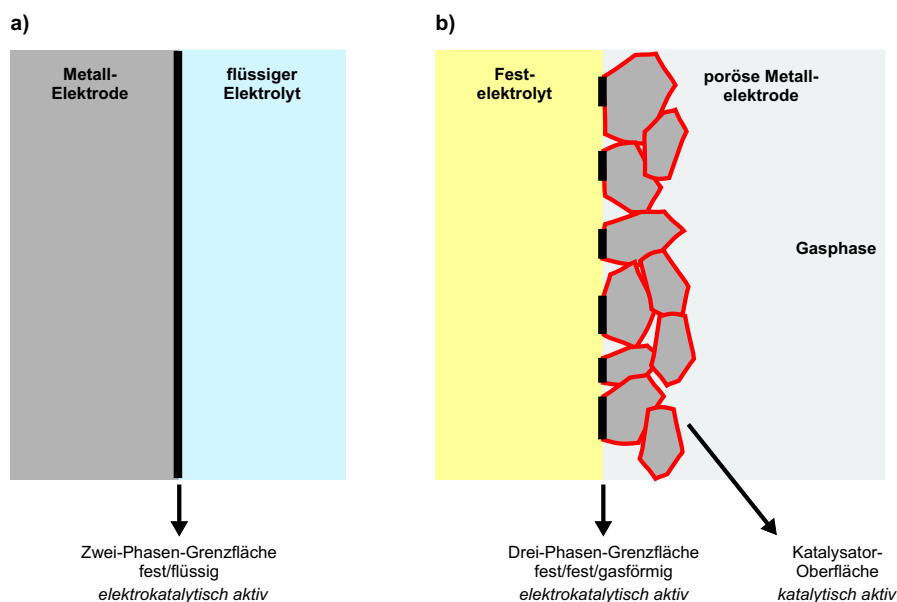
$$E_{\text{real}} = E_{\text{soll}} - R \cdot I(t) \quad (5.34)$$

In der Folge dieses IR-Drops kann das wahre Potential der Arbeitselektrode erst bei viel positiveren oder viel negativeren Werten als potentiostatisch vorgegeben erscheinen. Daraus können sich Peakdifferenzen ergeben, die weit über dem theo-

retisch zu erwartenden Wert von  $\frac{57,0}{n}$  mV liegen. Je näher die Bezugselektrode an die Arbeitselektrode geführt wird, desto geringer sind die Einflüsse des IR-Drops.

### 5.1.6 Fest-Fest-Systeme

In neuerer Zeit gewinnt die Anwendung der Zykelvoltammetrie auf Festkörperketten größere Bedeutung, da auch hier Informationen über adsorbierte Oberflächenspezies bzw. Reaktionskinetiken gewonnen werden können. Insbesondere sind hier Metallelektroden, die auf einen Festelektrolyt-Träger aufgebracht sind, von Interesse. Die Übertragung der Zykelvoltammetrie-Theorie von Fest-Flüssig- auf Fest-Fest-Systeme ist allerdings schwierig [9].



**Abb. 5.3:** Elektrokatalytisch aktive Grenzflächen: a) Metall-Elektrode in einem flüssigen Elektrolyt; b) Metall-Elektrode auf einem Festelektrolyten; vgl. [9].

Im ersten Fall ist normalerweise die gesamte Elektrodenoberfläche elektrokatalytisch aktiv, weil sie vom flüssigen Elektrolyten vollständig bedeckt ist; der Ladungstransfer kann über die gesamte Elektrodenoberfläche hinweg erfolgen,

auch wenn bei der Reaktion Gas gebildet oder verbraucht wird (vgl. Abb. 5.3a). Bei Fest-fest-Systemen ist der Schritt des Ladungstransfers auf den Bereich der Dreiphasengrenze (tpb) beschränkt, an dem (keramischer) Festelektrolyt, (metallische) Elektrode und umgebende Gasatmosphäre aneinander grenzen. Nur dieser Bereich kann also elektrokatalytisch wirksam sein, die restliche Katalysator-Oberfläche (i. a.  $\approx 99\%$ ) zeigt lediglich die „normale“ katalytische Aktivität einer reinen Metalloberfläche (vgl. Abb. 5.3b).

In der elektrochemischen Kette Pt/YSZ/Pt kommt es bei kathodischer Polarisierung der katalytisch aktiven Arbeitselektrode an der Dreiphasengrenze zu folgender Einbaureaktion:



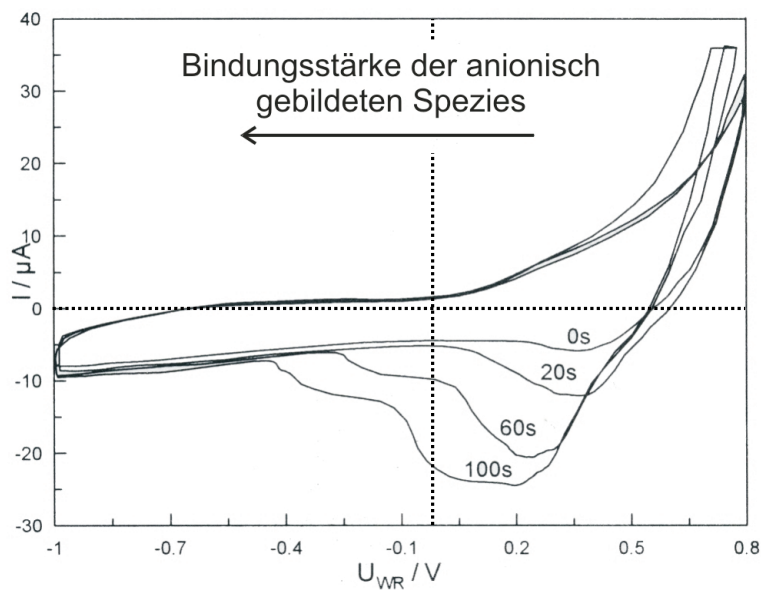
Der Schritt des Ladungsübertrags, der auf die Dreiphasengrenze beschränkt ist, erfolgt also während des Übertritts von Sauerstoff ins Feststoffgitter ( $\text{O}_{\text{YSZ}}^{2-}$ ) (bzw. an die Dreiphasengrenze ( $\text{O}_{\text{tpb}}$ ) bei der analogen Ausbaureaktion (vgl. Gl. 5.37)). Am überwiegenden Teil der Elektrodenoberfläche kann die Einbaureaktion nicht ablaufen.

## 5.2 Literaturüberblick für das System Pt/YSZ

Die Untersuchung des Systems Pt/YSZ mit Hilfe von Zyklovoltammetrie ist zwar seit geraumer Zeit (früheste Arbeiten datieren aus den siebziger Jahren) Gegenstand der Forschung, die Interpretation der erhaltenen Zyklovoltammogramme ist aber in der Literatur durchaus nicht einheitlich. Daher soll im Folgenden anhand von zwei Beispielen die Problematik der Interpretation kurz erläutert werden.

Als wichtigste Veröffentlichungen sind hier die Arbeiten von T. Chao et al. [10], die umfangreichen Studien der Gruppe um Vayenas [6,9,12,13] und Vorarbeiten aus der eigenen Arbeitsgruppe zu nennen.

Abb. 5.4 zeigt ein typisches Zyklovoltammogramm für das System Pt/YSZ der Arbeitsgruppe um C. G. Vayenas. Der Basisstrom wird im anodischen Bereich verursacht durch die Bildung chemisorbierten Sauerstoffs an der Arbeitselektrode, im kathodischen Bereich durch die Reduktion von  $O_{ad}$  zu  $O^{2-}$  bei kathodischer Polarisation.



**Abb. 5.4:** Zyklovoltammogramme der elektrochemischen Kette Pt/YSZ/Au,  $T = 673\text{ K}$  ( $\approx 400\text{ °C}$ ),  $p_{O_2} = 5,32 \cdot 10^{-6}\text{ mbar}$ , Durchlaufgeschwindigkeit  $50\text{ mV/s}$ , Haltepotential  $0,8\text{ V}$ ; verändert nach [19]).

In diesem Fall führen die Autoren den bei höheren Pumpzeiten deutlich auftretenden breiten Peak auf chemisorbierten Sauerstoff zurück. Der erst bei niedrigerem, z. T. bereits kathodischem Potential auftretende Peak wird von Vayenas et al. einer *backspillover*-Sauerstoff-Spezies zugeschrieben, die aus dem YSZ-Festelektrolyten ausgebaut wird. Dieser Peak erscheint jedoch erst, wenn zu Be-

ginn des Experiments, d. h. vor Aufnahme des ersten Zyklus', längere Zeit (60 s und mehr) bei positivem Potential gepumpt wird.

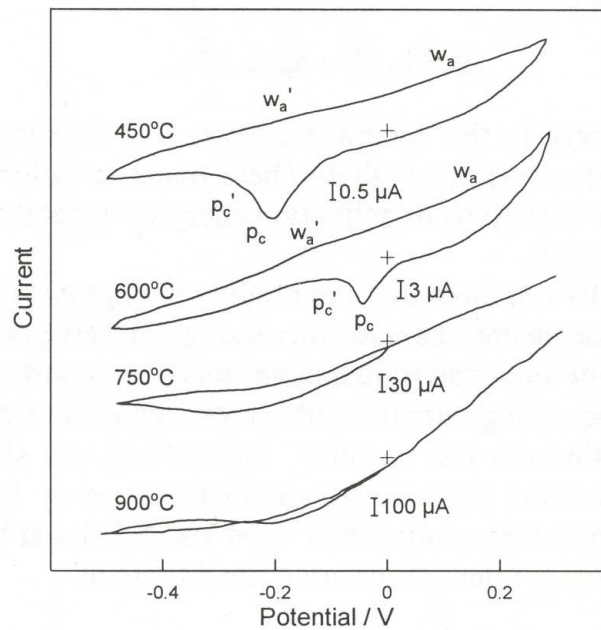
Auffällig ist zum einen das nahezu vollständige Fehlen eines anodischen Peaks, was im Allgemeinen darauf zurückgeführt wird, dass der (anodische) Adsorptions-/Desorptionsschritt ohne Ladungstransfer verläuft. Beim Einbau von adsorbiertem Sauerstoff ins Gitter des Festelektrolyten jedoch kommt es zur Übertragung zweier Elektronen, also einem Ladungstransfer. Zum anderen fällt die meist asymmetrische Form der Zyklovoltammogramme auf; bei anodischer Polarisierung steigt der Basisstrom stärker an als bei kathodischer.

Abb. 5.5 zeigt vier bei unterschiedlichen Temperaturen und in Luft ( $a_{\text{O}_2} = 0,21$ ) aufgenommene Zyklovoltammogramme einer anderen Arbeitsgruppe (entnommen aus [10]). Bei Temperaturen  $\vartheta \leq 600$  °C zeigt sich im kathodischen Bereich ein Peak, der – laut den Autoren – durch die Reduktion der Oxidationsprodukte (entstanden während des anodischen Durchlaufs) hervorgerufen wird.

Diese Oxidationsprodukte könnte auf Pt oder YSZ adsorbierter, atomarer Sauerstoff  $\text{O}_{\text{ad}}$  sein. Wäre die Reduktionsreaktion  $\text{O}_{\text{ad}} \longrightarrow \text{O}^{2-}$  reversibel, müsste der Peak bereits im anodischen Bereich beginnen, bei komplett irreversibler Reaktion sollte er spätestens bei einem Potential von 0 V auftreten. Beides ist nicht der Fall. Da der Basisstrom bereits der Reduktion  $\text{O}_{\text{ad}} \longrightarrow \text{O}^{2-}$  zugeschrieben wird, sei es laut den Autoren vernünftig, den kathodischen Peak der Reduktion von Pt-Oxiden  $\text{PtO}_x$  zuzuschreiben, die nach folgender Reaktion abläuft:



Bei niedrigen Temperaturen lassen sich beim anodischen Durchlauf zwei sehr schwache und schlecht definierte Peaks geringer Intensität (in der Abbildung mit



**Abb. 5.5:** Zyklovoltammogramme der elektrochemischen Kette Pt/YSZ/Pt an Luft bei vier verschiedenen Temperaturen, Durchlaufgeschwindigkeit 50 mV/s, entnommen aus [10]

$w_a$  und  $w'_a$  bezeichnet) erkennen, die dementsprechend der Rückreaktion, also der Oxidation von Platin entsprechen.

Oberhalb von 700 °C lassen sich keine definierten Peaks mehr identifizieren, da die Oberflächenkonzentration an  $O_{ad}$  aufgrund der beschleunigten Desorption absinkt; in diesem Fall steigt auch der anodische Basisstrom stark an, was sicherlich auf die (bei erhöhten Temperaturen) beschleunigte Ausbaukinetik zurückzuführen ist.

Beiden Beispielen gemeinsam ist die starke Irreversibilität der untersuchten Reaktion: Im Zyklovoltammogramm ist jeweils nur ein (kathodischer) Peak zu erkennen. Die Identifizierung dieses Peaks ist umstritten, eine quantitative Auswertung aufgrund der Breite und schlechten Definition der Peaks in jedem Fall schwierig.

In den Arbeitsgruppen Imbihl und Janek wurden ebenfalls Pt/YSZ-Elektroden, die von der Arbeitsgruppe Vayenas zur Verfügung gestellt bzw. selbst präpariert wurden, unter verschiedenen Gasatmosphären untersucht [15, 16]. Der auffällige Unterschied zu den bisher dargestellten Ergebnissen liegt im Auftreten eines anodischen Peaks bei Messungen unter Sauerstoff- bzw. Luft-Atmosphäre ( $p \approx 1013$  mbar) bei einem Potential von  $V_{WR} \approx +0,5$  V. Unter UHV-Bedingungen ähneln die Zyklovoltammogramme den bisher vorgestellten; es zeigen sich mehrere kathodische Peaks, die auf mehrere an die Oberfläche gepumpte Sauerstoffspezies zurückgeführt werden.

## 5.3 Ergebnisse

Zur elektrochemischen Charakterisierung der mikrostrukturierten und der porösen Elektrode wurden Zyklovoltammogramme und Impedanzspektren im Ultrahochvakuum aufgenommen. Dabei wurden die Temperatur und Sauerstoffaktivität der umgebenden Gasatmosphäre variiert. Zusätzlich wurden die Proben vor dem ersten Zyklus unterschiedliche Zeiten anodisch polarisiert (im Folgenden „Pumpzeit“ genannt).

### 5.3.1 Poröse Elektrode

Abb. 5.6 zeigt ein repräsentatives Beispiel für die Zyklovoltammogramme der porösen Elektrode auf polykristallinem YSZ. Bei  $\vartheta = 400$  °C lässt sich im kathodischen Spannungsbereich bei  $V_{WR} \approx -0,05$  V ein breiter Peak (A) erkennen, der wahrscheinlich eine Überlagerung von zwei oder mehreren Peaks darstellt. Dieser Peak verschiebt sich bei zunehmender Durchlaufgeschwindigkeit weiter in den kathodischen Bereich (nicht dargestellt). Bei  $\vartheta = 500$  °C ist zum einen ein deutlich erhöhter Basisstrom zu erkennen (im anodischen Durchlauf fließt ein dreifach höherer Strom als bei der niedrigeren Temperatur). Zum anderen ist

der Peak A nicht zu erkennen, dagegen erscheint bei  $V_{WR} \approx +0,1$  V ein recht scharfer Peak (B). Bei keiner der beiden Temperaturen tritt ein entsprechender Gegenpeak während des ansteigenden (anodischen) Durchlaufs auf.

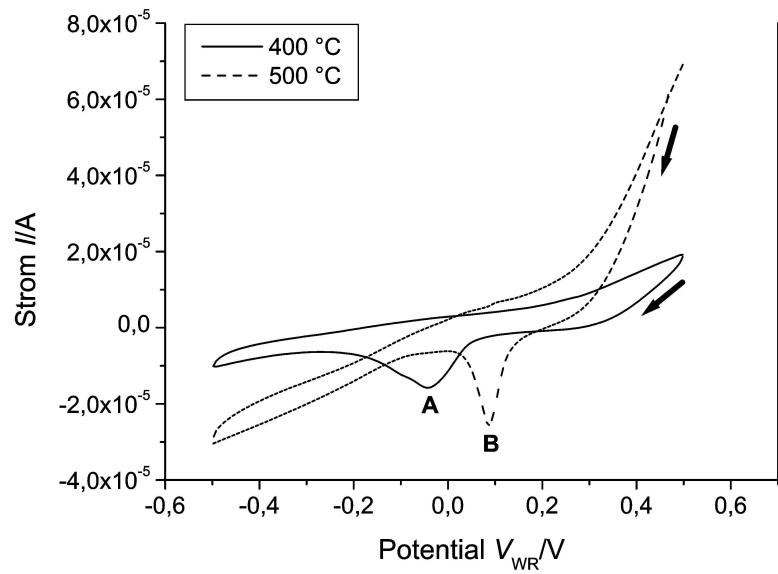
Den Einfluss der Pumpzeit (0 s bzw. 50 s) zeigt Abb. 5.7. Während der zweite und alle folgenden Durchläufe unbeeinflusst bleiben, zeigt der erste Durchlauf eine deutliche Veränderung: Mit zunehmender Pumpzeit verbreitert sich der Peak B erheblich und verschiebt sich zu kathodischeren Potentialen hin. Von den offenbar mehreren Komponenten dieses Peaks B hebt sich bei  $V_{WR} \approx -0,15$  V ein kleiner und schlecht definierter Peak (A?) ab.

Die Abhängigkeit der Peakposition (in diesem Fall Peak B) von der Durchlaufgeschwindigkeit zeigt die Abb. 5.8. Man erkennt eine starke Verbreiterung des Peaks mit zunehmender Durchlaufgeschwindigkeit. Bei sehr hohen Durchlaufgeschwindigkeiten ist der Peak nahezu undefiniert.

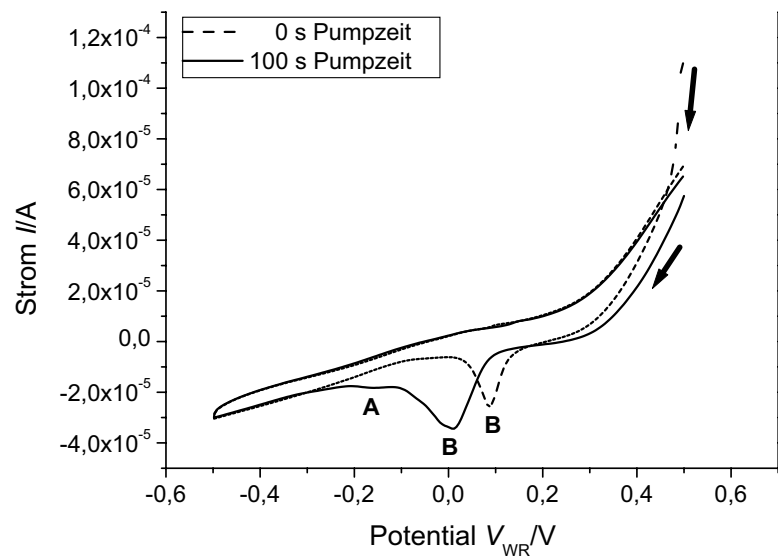
Die Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck (vgl. Abb. 5.9) zeigt kein vollkommen einheitliches Bild. Beim niedrigsten gemessenen Sauerstoffpartialdruck ( $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar) gleicht das Zykelvoltammogramm den bisher beschriebenen: ein breiter Peak (B) um das Potential  $V_{WR} = 0$  V herum, ein intensitätsschwacher, schlecht definierter Peak bei  $V_{WR} \approx -0,2$  V. Wird der Sauerstoffpartialdruck auf  $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$  mbar erhöht, fällt zum einen der erhöhte Basisstrom am kathodischen Umkehrpunkt auf ( $|I| \approx 3 \cdot 10^{-5}$  A im Vgl. zu  $|I| \approx 1,5 \cdot 10^{-5}$  A. Zum anderen weist der Peak B eine schärfere Form auf, und die Intensität von Peak A scheint abgenommen zu haben. Wird der Sauerstoffpartialdruck weiter erhöht (auf  $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-4}$  mbar) bestätigen sich diese Beobachtungen, nur das Maximum des Peaks B ist wenige Millivolt in den kathodischen Bereich verschoben.

Auch in diesem Fall ist beim anodischen Durchlauf bei allen drei Sauerstoffaktivitäten kein Peak zu beobachten. Der Basisstrom ist in den drei Fällen annähernd gleich groß.

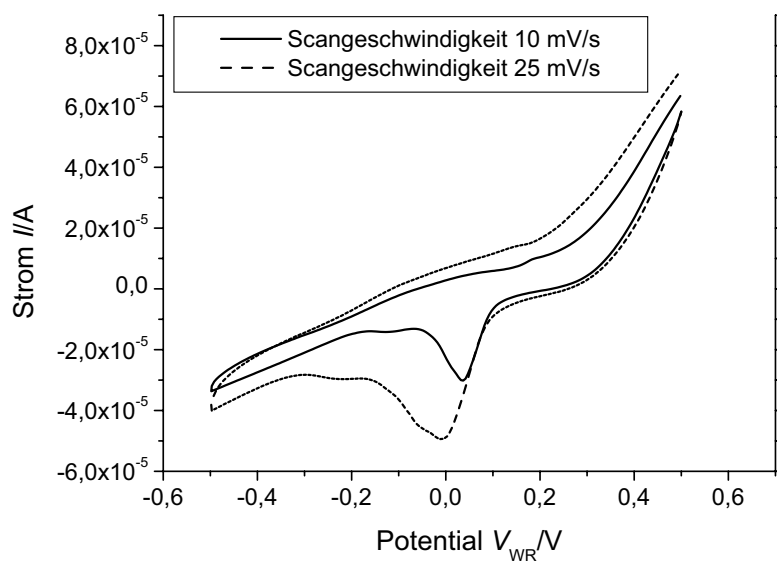




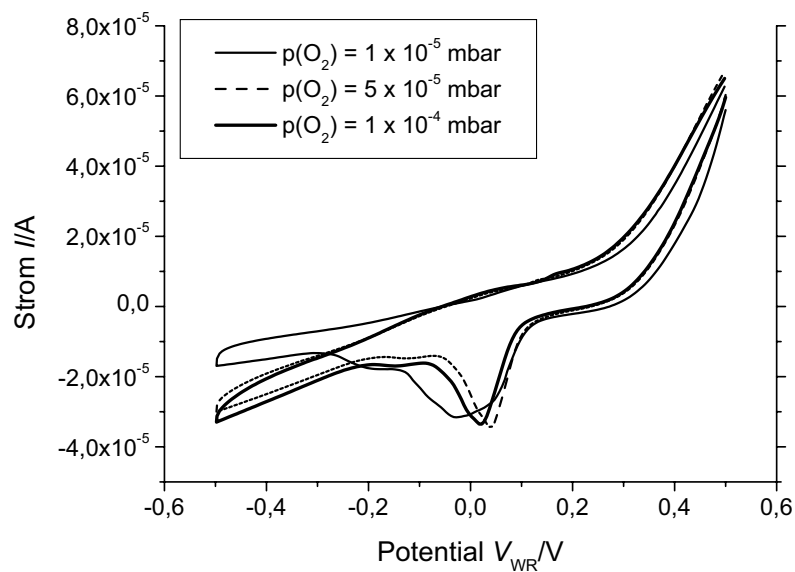
**Abb. 5.6:** Zyklovoltammogramme der porösen Elektrode bei zwei verschiedenen Temperaturen; Pumpzeit 0 s, Durchlaufgeschwindigkeit 10 mV/s, Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$  mbar. Dargestellt ist jeweils nur der erste Zyklus.



**Abb. 5.7:** Zyklovoltammogramme der porösen Elektrode bei  $\vartheta = 500$  °C und zwei unterschiedlichen Pumpzeiten (0 s bzw. 100 s), Durchlaufgeschwindigkeit 10 mV/s, Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$  mbar. Dargestellt ist jeweils nur der erste Zyklus.



**Abb. 5.8:** Zykelvoltageammogramme der porösen Elektrode bei zwei verschiedenen Durchlaufgeschwindigkeiten ( $v = 10 \text{ mV/s}$  und  $v = 25 \text{ mV/s}$ ); Pumpzeit 25 s, Temperatur  $\vartheta = 500 \text{ °C}$ , Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ . Dargestellt ist jeweils nur der erste Zyklus.



**Abb. 5.9:** Zykelvoltageammogramme der porösen Elektrode bei  $\vartheta = 500 \text{ °C}$  und drei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken ( $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$  und  $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$ ), Durchlaufgeschwindigkeit  $10 \text{ mV/s}$ . Dargestellt ist jeweils nur der erste Zyklus.

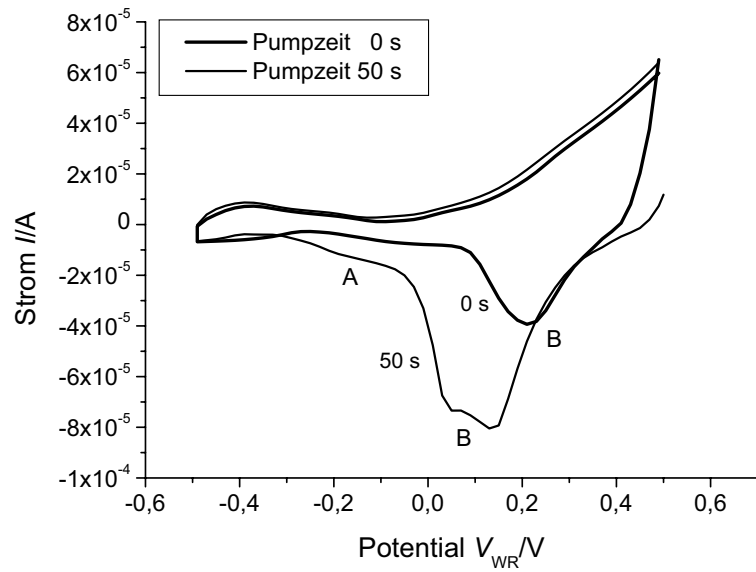
### 5.3.2 Mikrostrukturierte Elektrode

Die mikrostrukturierten Elektroden wurden nur bei einer Temperatur ( $\vartheta = 400\text{ °C}$ ) untersucht. Abb. 5.10 zeigt zwei Zyklovoltammogramme, die bei unterschiedlichen Pumpzeiten ( $t_P = 0\text{ s}$  bzw.  $t_P = 50\text{ s}$ ) aufgenommen worden sind. Es fällt auf, dass – im Gegensatz zur porösen Elektrode – nahezu kein kathodischer Basisstrom fließt und die Kurven durchweg eine breitere Form aufweisen. Der anodische Basisstrom liegt mit  $I = 6 \cdot 10^{-5}\text{ A}$  aber in der gleichen Größenordnung wie im Fall der porösen Elektrode.

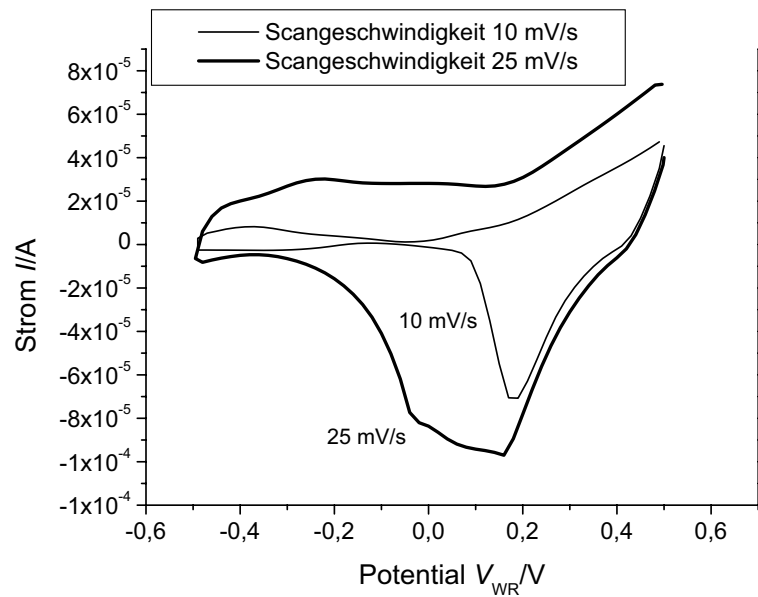
Ohne vorherige anodische Polarisierung (schwarze Kurve) zeigt sich ein breiter Peak (B) bei einem anodischen Potential von etwa  $V_{WR} = +0,2\text{ V}$ , der wahrscheinlich mindestens zwei Komponenten enthält. Wird vor dem ersten Durchlauf 50 s lang anodisch polarisiert, verbreitert sich Peak B stark und gewinnt etwa das Doppelte an Intensität. Außerdem erscheint bei einem kathodischen Potential von etwa  $V_{WR} = -0,2\text{ V}$  eine weitere Komponente (in der Abbildung mit A bezeichnet).

Abb. 5.11 zeigt die stark ausgeprägte Abhängigkeit der Kurvenform von der Durchlaufgeschwindigkeit. Schon bei der relativ niedrigen Durchlaufgeschwindigkeit von  $v = 25\text{ mV/s}$  verbreitern sich der Peak und das gesamte Zyklovoltammogramm erheblich. Bei noch weiter erhöhten Geschwindigkeiten ist keine sinnvolle Messung mehr möglich.

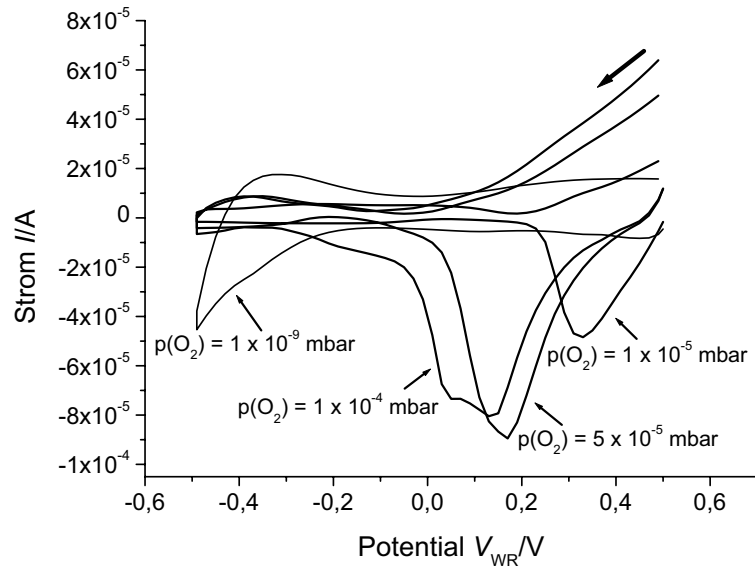
Der umgebende Sauerstoffpartialdruck hat einen großen Einfluss auf die Zyklovoltammogramme. Abb. 5.12 zeigt vier Messungen bei unterschiedlichen Sauerstoffdrücken und ohne vorherige anodische Polarisierung. Unter Restgasatmosphäre ( $p_{O_2} \approx 10^{-9}\text{ mbar}$ ) ergibt sich nahezu keine Potentialabhängigkeit des Stroms, man erhält ein sehr flaches Zyklovoltammogramm, das nur bei kathodischen Potentialen von  $V_{WR} < -0,3\text{ V}$  einen merklichen Basisstrom zeigt. Nur im anodischen Bereich bei  $V_{WR} \approx +0,4\text{ V}$  erkennt man einen relativ in-



**Abb. 5.10:** Zyklovoltammogramme der mikrostrukturierten Elektrode bei zwei verschiedenen Pumpzeiten ( $t_p = 0$  s und  $t_p = 50$  s); Temperatur  $\vartheta = 400$  °C, Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-4}$  mbar. Dargestellt ist jeweils nur der erste Zyklus.



**Abb. 5.11:** Zyklovoltammogramme der mikrostrukturierten Elektrode bei zwei verschiedenen Durchlaufgeschwindigkeiten  $v = 10$  mV/s und  $v = 25$  mV/s; Temperatur  $\vartheta = 400$  °C, Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2} = 5 \cdot 10^{-5}$  mbar. Dargestellt ist jeweils nur der erste Zyklus.



**Abb. 5.12:** Zyklovoltammogramme der mikrostrukturierten Elektrode bei vier verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken  $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-9}$  mbar,  $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-5}$  mbar,  $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $p_{\text{O}_2} = 1 \cdot 10^{-4}$  mbar; Temperatur  $\vartheta = 400$  °C, Durchlaufgeschwindigkeit  $v = 10$  mV/s. Dargestellt ist jeweils nur der erste Zyklus.

tensitätsschwachen Peak. Wird der Sauerstoffdruck auf  $p_{\text{O}_2} \approx 1 \cdot 10^{-5}$  mbar erhöht, erhöht sich die Intensität dieses Peaks um etwa das Vierfache. Außerdem steigt beim rückwärtigen Durchlauf der anodische Strom ein wenig an. Dieser Trend setzt sich fort, wenn der Sauerstoffdruck weiter erhöht wird (auf  $p_{\text{O}_2} \approx 5 \cdot 10^{-5}$  mbar und  $p_{\text{O}_2} \approx 1 \cdot 10^{-4}$  mbar): Peak B gewinnt an Intensität, und der anodische Strom steigt auf  $|I| \approx 6 \cdot 10^{-5}$  A an.

Beim höchsten gemessenen Sauerstoffpartialdruck deutet sich bei  $V_{\text{WR}} \approx -0,05$  V ein sehr intensitätsschwacher und breiter Peak an.

Der kathodische Strom, der schon unter Restgasatmosphäre recht niedrig ist ( $|I| \approx 1 \cdot 10^{-5}$  A), sinkt bei erhöhtem Sauerstoffpartialdruck weiter ab.

Bei einer Pumpzeit von  $t_{\text{P}} = 50$  s treten prinzipiell die gleichen Veränderungen in Abhängigkeit der Sauerstoffaktivität auf; die Effekte sind aber deutlicher ausgeprägt. Unter Restgas-Atmosphäre ist nahezu kein Peak zu erkennen, der

kathodische Strom ist jedoch größer als ohne vorherige anodische Polarisierung ( $|I| \approx 4,5 \cdot 10^{-5}$  A bei  $V_{WR} = -0,5$  V).

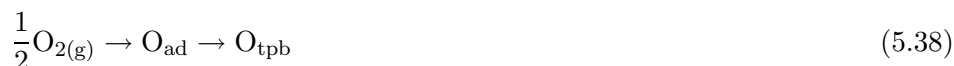
Unter Sauerstoffgas erscheinen breitere Peaks, von denen zumindest einer (bei  $p_{O_2} \approx 1 \cdot 10^{-4}$  mbar, blaue Kurve) zwei Komponenten zu enthalten scheint. Unter diesen Bedingungen geht auch der kathodische Strom nahezu auf null zurück.

## 5.4 Diskussion

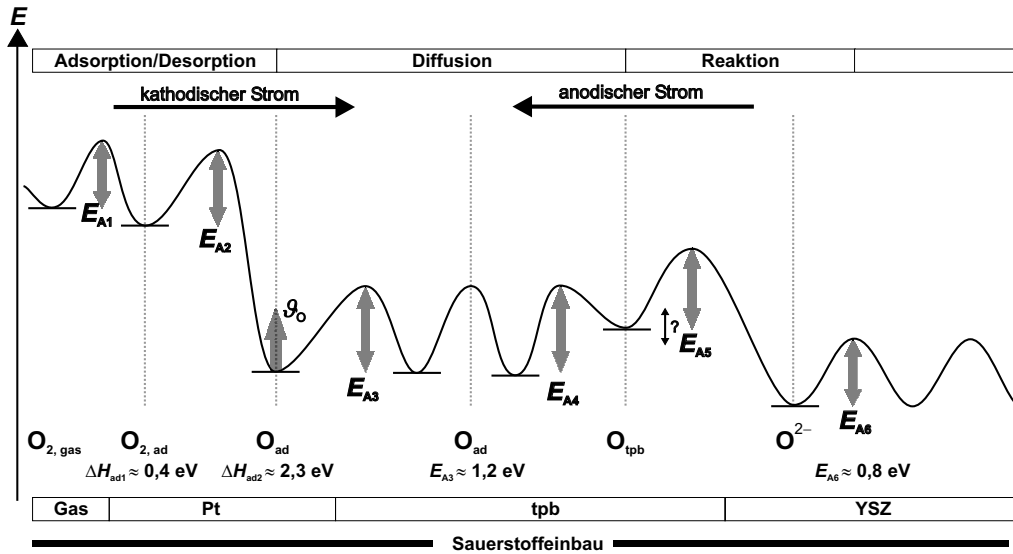
Die zunächst für die poröse Elektrode auf polykristallinem YSZ vorgestellten Zykvoltammogramme ähneln denen der Literatur. Der Basisstrom wird durch den Stromtransport durch den Festelektrolyten bestimmt, zeigt also innerhalb weiter Potentialgrenzen ( $-0,5 \text{ V} \leq V_{WR} \leq +0,3 \text{ V}$ ) ein ohmsches Verhalten. Erst bei größeren anodischen Potentialen ( $V_{WR} \geq +0,3 \text{ V}$ ) steigt der Basisstrom deutlich an (vgl. Abb. 5.6 – 5.9). An den Grenzflächen finden die entsprechenden Sauerstoffein- und ausbaureaktionen statt (vgl. Gl. 5.35). Auffällig ist vor allem das vollständige Fehlen eines anodischen Peaks, der auf die Ausbaureaktion



zurückzuführen wäre. Die Konkurrenzreaktion, durch die ebenfalls die Spezies  $O_{tpb}$  generiert wird, ist die direkte Adsorption des Sauerstoffs aus der Gasphase gemäß



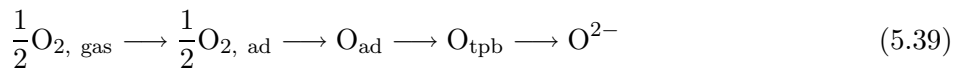
und anschließende Umwandlung des adsorbierten Sauerstoffs  $O_{ad}$  in die Spezies  $O_{tpb}$ . Zusätzlich ist die direkte Adsorption auf Plätze an der Dreiphasengren-

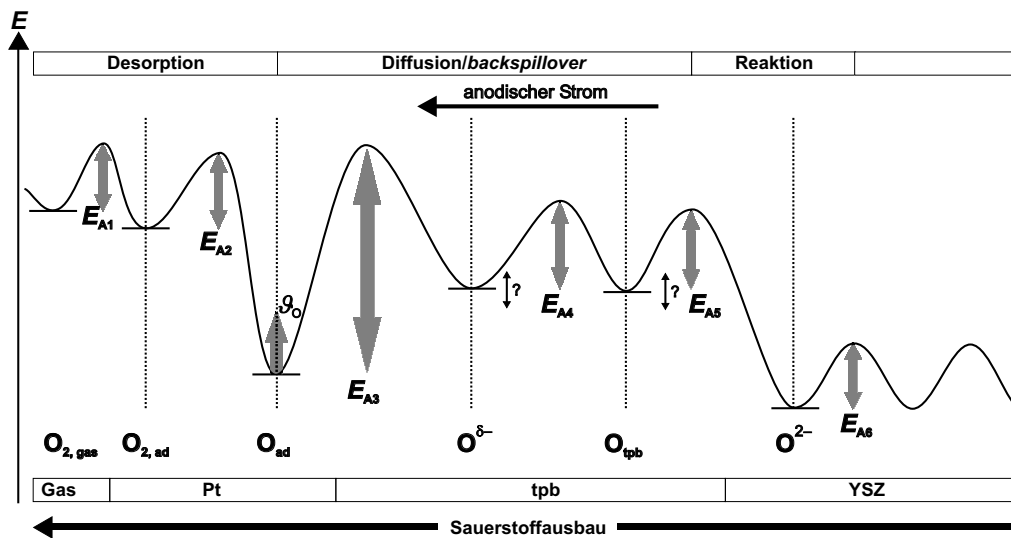


**Abb. 5.13:** Potentialdiagramm für den Sauerstoffaustausch an der Dreiphasengrenze Pt/YSZ/Gasphase ohne Bildung einer *backspillover*-Sauerstoffspezies.

ze denkbar ( $\frac{1}{2}O_{2(g)} \rightarrow O_{tpb}$ ). Aus dem Fehlen des anodischen Peaks muss also geschlossen werden, dass auf dem in Gl. 5.38 angegebenen Reaktionsweg schneller ein stationäres Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht eingestellt wird als während der elektrischen Polarisierung der Grenzfläche und der währenddessen ablaufenden Reaktion (5.37).

Betrachten wir zur Verdeutlichung das in Abb. 5.13 gezeigte Potentialdiagramm. Dargestellt sind die Energiebarrieren für den Einbau von Sauerstoff aus der Gasphase in das Gitter des Festelektrolyten ohne Bildung einer *backspillover*-Spezies, die sich – laut Vayenas – in ihren Eigenschaften von chemisorbiertem Sauerstoff unterscheidet und nur bei anodischer Polarisierung der Platin-Arbeits Elektrode gebildet wird. Die einzelnen Teilschritte lassen sich in diesem Fall wie folgt formulieren:





**Abb. 5.14:** Potentialdiagramm für den Sauerstoffausbau an der Dreiphasengrenze Pt/YSZ/Gasphase.

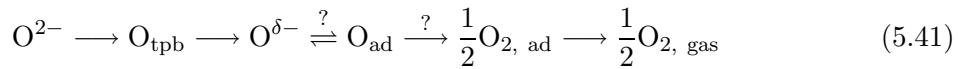
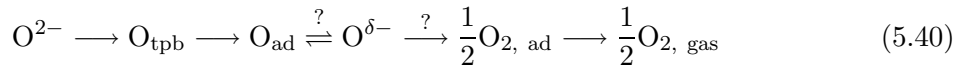
Das Sauerstoffmolekül wird zunächst aus der Gasphase molekular auf der Platinoberfläche physisorbiert und dann molekular chemisorbiert [21, 26]. Die Energie für die Chemisorption liegt bei  $\Delta H_{\text{ad1}} \approx -0,4$  eV. Durch Dissoziation wird nun der stark gebundene chemisorbierte atomare Sauerstoff gebildet, dessen Adsorptionsenergie stark vom Sauerstoffbedeckungsgrad abhängt und maximal bei  $\Delta H_{\text{ad2}} \approx -2,3$  eV liegt. Der chemisorbierte Sauerstoff diffundiert auf der Oberfläche (Aktivierungsenergie  $E_{\text{A3}} \approx 1,2$  eV<sup>1</sup>). Wird ein Adsorptionsplatz an der Dreiphasengrenze besetzt ( $\text{O}_{\text{tpb}}$ ), kann es zum Einbau in den Festelektrolyten kommen. Die relative energetische Lage des an der Dreiphasengrenze adsorbierenden Teilchens ist nicht a priori klar: Sicherlich ist ein solcher Adsorptionsplatz energetisch weniger stabil als ein Platz auf dem Platinmetall und auch als ein regulärer Gitterplatz im Festelektrolyten. Dort findet man Aktivierungsenergien

<sup>1</sup>Auch die Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion hängt vom Bedeckungsgrad  $\vartheta_{\text{O}}$  ab: Mit steigendem Bedeckungsgrad sinkt die Adsorptionsenergie. Mittendorfer und Gauckler geben folgende Werte an:  $E_{\text{A3}}$  ( $723 \text{ K} < T < 773 \text{ K}$ ) = 113 kJ/mol und  $E_{\text{A3}}$  ( $T > 773 \text{ K}$ ) = 142 kJ/mol [22–24]



für die Migration eines Oxidions im YSZ in Höhe von  $E_{A6} \approx 0,79$  eV [25].

Interessant ist der Vergleich der energetischen Lage eines  $O_{\text{tpb}}$ -Teilchens mit der eines möglichen backspillover-Teilchens  $O^{\delta-}$ . Das entsprechende Potentialdiagramm ist in Abb. 5.14 gezeigt. Laut Vayenas ist die Spezies  $O^{\delta-}$  schwächer gebunden als chemisorbierter Sauerstoff  $O_{\text{ad}}$ . Eine eindeutige Einordnung in die Reaktionssequenz des Sauerstoffausbaus ist jedoch schwierig, da nicht klar ist, ob chemisorbierter und *backspillover*-Sauerstoff ineinander umgewandelt werden können und aus welchem Adsorptionszustand heraus ( $O_{\text{ad}}$  oder  $O^{\delta-}$ ) die Bildung molekularen Sauerstoffs und die Desorption erfolgen. Die beiden folgenden Reaktionssequenzen sind also denkbar:



Daher lässt sich nur die Feststellung treffen, dass eine Population von Adsorptionsplätzen an der Dreiphasengrenze und die Bildung von backspillover-Teilchen um so wahrscheinlicher wird, je höher der Bedeckungsgrad des chemisorbierten Sauerstoffs wird.

Die Breite  $\delta I$  der Zyklovoltammogramme, die im Prinzip auf eine Polarisierung der Metall-Festelektrolyt-Grenzfläche zurückzuführen ist, also darauf, dass ein Teil des Stroms zur Aufladung der Metall-Festelektrolyt-Grenzfläche verwendet wird, ist nahezu unabhängig von der Temperatur (vgl. Abb. 5.6), der Pumpzeit (vgl. Abb. 5.7) und dem Sauerstoffpartialdruck (vgl. Abb. 5.9). Mit zunehmen-

der Durchlaufgeschwindigkeit steigt  $\delta I$  jedoch an (vgl. Abb. 5.8), was auch den theoretischen Überlegungen entspricht, nach denen

$$\delta I \approx 2 \cdot v \cdot C_d \quad (5.42)$$

gilt. Für  $v \rightarrow 0$  sollten die beiden Kurven des anodischen und kathodischen Durchlaufs also zusammenfallen, da keine Aufladung der Grenzfläche stattfindet. In diesem Fall erhielte man eine Graph durch den Ursprung, der von der Butler-Volmer-Gleichung für die Metall-Festelektrolyt-Grenzfläche beschrieben wird:

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(\frac{\alpha_a \cdot F \cdot (V_{WR} - V_{WR}^0)}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c \cdot F \cdot (V_{WR} - V_{WR}^0)}{RT}\right) \quad (5.43)$$

Nimmt man an, dass der kathodische Peak („A“ bei 400 °C bzw. „B“ bei 500 °C) der Sauerstoff-Reduktion<sup>2</sup> zuzuordnen ist, wie von Vayenas et al. vorgeschlagen, gibt die Fläche unter dem Peak im  $I$ - $t$ -Diagramm die während dieser Zeit geflossene Ladung, d. h. über das Faradaysche Gesetz die Stoffmenge der reduzierten Sauerstoffatome an.

Temperatur	673 K	773 K
<b>poröse Elektrode</b>		
geflossene Ladung/C	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
Peakhöhe/A	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
Stoffmenge/mol	$8,5 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$
Austauschstromdichte $I_0$ /A	$1,47 \cdot 10^{-5} \pm 1,03 \%$	$4,81 \cdot 10^{-5} \pm 1,16 \%$
<b>mikrostrukturierte Elektrode</b>		
Austauschstromdichte $I_0$ /A	$8,2 \cdot 10^{-6} \pm 1,34 \%$	

**Tab. 5.1:** Ladungsmenge, Peakhöhe, Stoffmenge und Austauschstromdichte für die poröse Elektrode bei zwei verschiedenen Temperaturen. Zum Vergleich ist die Austauschstromdichte der mikrostrukturierten Elektrode für  $T = 673$  K angegeben.

---

<sup>2</sup>O<sub>tpb</sub> + 2 e<sup>-</sup> → O<sup>2-</sup>

Aufgrund der definierten Form dieser Peaks lässt sich mit Hilfe der Peakhöhen  $I_P$  die Länge der Dreiphasengrenze berechnen. Zunächst muss die Breite  $\delta$  derjenigen Zone ermittelt werden, aus der Sauerstoff während einer bestimmten Zeit  $\tau_0$  zur Dreiphasengrenze diffundiert:

$$\delta = \sqrt{D_O \cdot \tau_0} \quad (5.44)$$

Der Oberflächendiffusionskoeffizient von Sauerstoff auf Platin ergibt sich nach Lewis und Gomer [20] gemäß

$$D_O = \ell^2 \cdot \nu \cdot \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (5.45)$$

mit  $\ell = 3 \text{ \AA} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ,  $\Delta S = 71,1 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ ,  $\nu = 10^{12} \text{ s}^{-1}$  und  $E_A = 142,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ .

Jetzt lässt sich die Länge der Phasengrenze angeben:

$$l = N_{O, \text{tpb}} \cdot N_A \cdot (2r_{\text{Pt}}) \cdot \frac{2r_{\text{Pt}}}{\delta} \quad (5.46)$$

mit  $r_{\text{Pt}} = 1,4 \text{ \AA}$ . Die folgende Tabelle fasst die Ergebnisse zusammen:

Temperatur	673 K	773 K
<b>poröse Elektrode</b>		
Diffusionskoeffizient $D_O/(\text{m}^2/\text{s})$	$3,97 \cdot 10^{-15}$	$1,07 \cdot 10^{-13}$
Breite $\delta/\text{m}$	$1,09 \cdot 10^{-7}$	$5,67 \cdot 10^{-7}$
Länge der 3-Phasen-Grenze $l/\text{m}$	157	368
Flächenspezifische Länge der 3-Phasen-Grenze $/( \text{m}/\text{cm}^2 )$	49,9	117,1
<b>mikrostrukturierte Elektrode</b>		
Flächenspezifische Länge der 3-Phasen-Grenze $/( \text{m}/\text{cm}^2 )$	1,85	

**Tab. 5.2:** Oberflächendiffusionskoeffizient für Sauerstoff, Breite  $\delta$  der Diffusionszone und Länge der Dreiphasengrenze bei zwei verschiedenen Temperaturen. Zum Vergleich ist die Länge der Dreiphasengrenze der mikrostrukturierten Elektrode bei  $T = 673 \text{ K}$  angegeben.

Die flächenspezifische Länge der Dreiphasengrenze bei der mikrostrukturierten Elektrode ist mit  $1,85 \text{ m pro cm}^2$  um mehr als eine Größenordnung kleiner. Die Austauschstromdichte liegt mit  $I_0 = 8,2 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  ebenfalls niedriger als bei der porösen Elektrode.

*Einfluss der Temperatur (Abb. 5.6).* Betrachtet man Abb. 5.6 genauer, fällt zum einen der bei der höheren Temperatur deutlich erhöhte Basisstrom auf. Dieser Effekt ist sicherlich auf die erhöhte Leitfähigkeit des Festelektrolyten und die beschleunigte Ein- und Ausbaukinetik zurückzuführen. Zum anderen verschiebt sich der kathodische Peak bei höherer Temperatur in den anodischen Bereich, was ebenfalls auf einen schnelleren Ladungstransfer-Schritt (höhere Austauschkonstante  $k$  für die Reaktion 5.35, höhere Austauschstromdichte  $I_0$ ), also eine „weniger irreversible“ Reaktion zurückzuführen ist, so dass der Peak in Richtung seiner Gleichgewichtslage verschoben wird:

$$V_{\text{WR}}^0 = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{0,21} \quad (5.47)$$

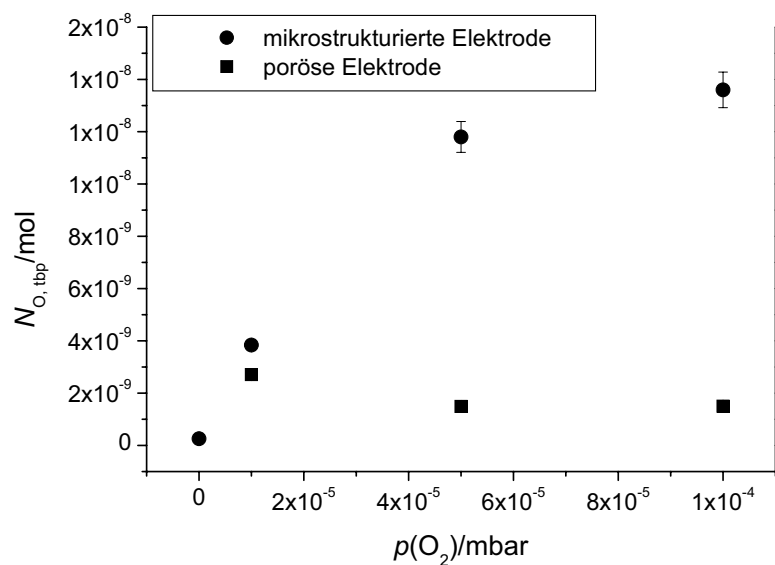
Die nahezu doppelte Intensität des Peaks bei höherer Temperatur ist ebenfalls auf die schnellere Austauschreaktion zurückzuführen: Bei niedrigen Temperaturen ist die Austauschstromdichte gering, der Ladungsübertrag erfolgt langsam, und nur eine geringe Anzahl der an der Dreiphasengrenze vorliegenden Sauerstoffatome  $\text{O}_{\text{tpb}}$  kann während der Zeit  $\tau_0 = \frac{RT}{F \cdot v}$  in den Festelektrolyten eingebaut werden. In diesem Fall bestimmt also die Kinetik des Ladungstransfers die Menge an ausgetauschtem Sauerstoff und damit die Fläche bzw. Intensität des Peaks im Zykvoltammogramm. Je höher die Temperatur, um so geringer wird der Einfluss der Kinetik des Ladungstransfers, so dass pro Zeiteinheit mehr Sauerstoff ausgebaut werden kann; die Peakintensität steigt an. Bei weiterer Temperaturerhöhung ist dann nur noch die Adsorptions-Desorptionskinetik geschwindigkeitsbestimmend.

*Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks (Abb. 5.9 und 5.12).* Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck erhöht sich die stationäre Konzentration des auf der Elektrodenoberfläche adsorbierten atomaren Sauerstoffs, wodurch auch mehr Sauerstoff an der Dreiphasengrenze für den Einbau in den Festelektrolyten zur Verfügung steht. Daher steigt der Basisstrom in den Zyklovoltammogrammen mit steigendem  $p_{\text{O}_2}$  an, wie sich im Fall des kathodischen Basisstroms der porösen Elektrode (Abb. 5.9) gut erkennen lässt. Bei der mikrostrukturierten Elektrode ist ein ähnlich deutlicher Anstieg nur im Fall des anodischen Basisstroms zu erkennen.

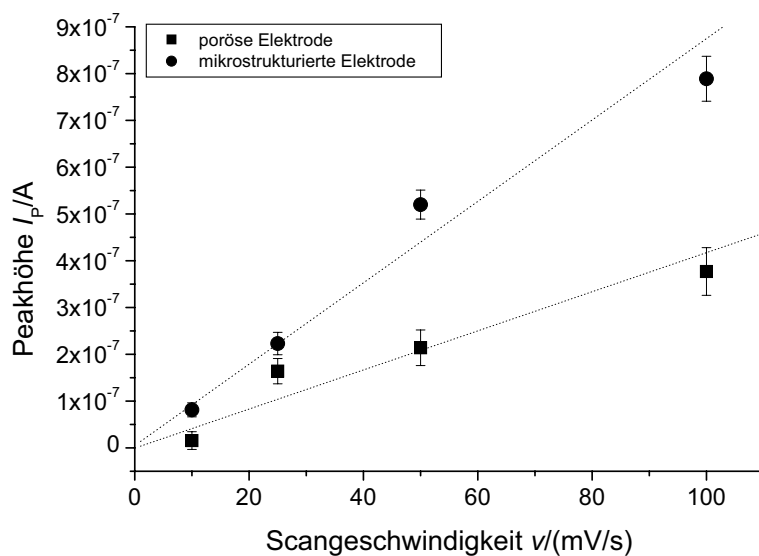
Abb. 5.15 zeigt den Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Stoffmenge  $N_{\text{tpb}}$  der an der Dreiphasengrenze adsorbierten Sauerstoffatome. Es zeigt sich – wie schon im vorigen Kapitel angedeutet – kein einheitliches Bild: Im Fall der mikrostrukturierten Elektrode steigt  $N_{\text{tpb}}$  um das etwa Fünffache an, wenn der Sauerstoffpartialdruck von  $1 \cdot 10^9$  mbar auf  $1 \cdot 10^4$  mbar erhöht wird. Bei der porösen Elektrode zeigt sich dagegen nahezu keine Veränderung.

Aus den vorliegenden Messdaten lässt sich auch kein Zusammenhang zwischen der Oberflächenbedeckung und dem Sauerstoffpartialdruck in Form einer Adsorptionsisotherme ableiten, wie es z. B. Vayenas et al. vorgeschlagen haben (vgl. u. a. [9]). In ihrem Fall folgt der Bedeckungsgrad einer logarithmischen Abhängigkeit von  $p_{\text{O}_2}$  im Sinne einer Temkinschen Adsorptionsisotherme ( $N_{\text{O}_{\text{tpb}}}/N_{\text{O}_{\text{tpb}}, p_{\text{O}_2}=0,21 \text{ bar}} = k_1 \cdot \ln(k_2 \cdot p_{\text{O}_2})$ ).

*Einfluss der Durchlaufgeschwindigkeit (Abb. 5.8 und 5.11).* Die Art der Abhängigkeit des Peakstroms von der Durchlaufgeschwindigkeit erlaubt Rückschlüsse auf die Eigenschaften der ablaufenden Reaktion. Die bisherigen Untersuchungen am System Pt/YSZ ergaben nicht immer eindeutige Ergebnisse: Einen linearen  $I_{\text{P}}/v$ -Zusammenhang, aus dem auf eine adsorptionskontrollierte Reaktion mit einem irreversiblen Ladungstransfer-Schritt geschlossen werden kann, postulieren Vayenas et al. [13]. Chao et al. dagegen folgern aus ihren Er-



**Abb. 5.15:** Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks auf die Stoffmenge  $N_{\text{O, tbp}}$  bei der porösen (rot) und bei der mikrostrukturierten (schwarz) Elektrode; Temperatur  $\vartheta = 400$  °C.



**Abb. 5.16:** Einfluss der Durchlaufgeschwindigkeit auf die Intensität des kathodischen Peaks bei der porösen und der mikrostrukturierten Elektrode,  $\vartheta = 400$  °C, Sauerstoffpartialdruck  $p_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^{-5}$  mbar.

gebnissen, dass das System keinem Idealfall entspricht, weder eine  $I_P/v$ - noch eine  $I_P/\sqrt{v}$ -Auftragung liefern einen linearen Zusammenhang, wie die Theorie es fordert.

Bei den vorliegenden Messungen zeigt sich ein ähnliches Ergebnis: Eine Anpassung der gemessenen Peakströme gegen die Durchlaufgeschwindigkeiten (Abb. 5.16) an einen linearen Zusammenhang liefert zwar keine allzu schlechten Ergebnisse (Regressionskoeffizienten  $r \approx 0,98$ ), ein  $I_P/\sqrt{v}$ -Zusammenhang scheint aber nicht ausgeschlossen. Wahrscheinlich muss eine Mischung aus irreversibler Reaktion ( $I_P \propto \sqrt{v}$ ) und adsorptionskontrollierter Reaktion mit einem irreversiblen Ladungstransfer-Schritt ( $I_P \propto v$ ) angenommen werden.





## Literatur zu Kapitel 5

- [1] D. Pletcher, *A First Course in Electrode Processes*, The Electrochemical Consultancy Ltd., Romsey (1991), pp. 158-182
- [2] J. O' M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York (1970), pp. 1-5
- [3] J. O' M. Bockris, S. U. M. Khan, *Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach*, Plenum Press, New York (1993)
- [4] Donald T. Sawyer, Julian L. Roberts, jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, John Wiley & Sons, New York (1974)
- [5] Southampton Electrochemistry Group (R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson), *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, New York (1985)
- [6] S. G. Neophytides, C. G. Vayenas, *TPD and Cyclic Voltammetric Investigation of the Origin of Electrochemical Promotion in Catalysis*, J. Phys. Chem. **99** (1995) 17063-17067
- [7] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York (2001)

- [8] Carl H. Hamann, Wolf Vielstich, *Elektrochemie*, 3. Aufl., Wiley-VCH Weinheim 1998
- [9] C. G. Vayenas, A. Ioannides, S. Bebelis, *Solid Electrolyte Cyclic Voltammetry for in situ Investigation of Catalyst Surfaces*, J. Catal. **129** (1991) 67-87
- [10] T. Chao, K. J. Walsh, P. S. Fedkiw, *Cyclic Voltammetry study of the electrochemical formation of platinum oxide in a Pt/yttria-stabilized zirconia cell*, Solid State Ionics **47** (1991) 277-285
- [11] C. G. Vayenas, S. Bebelis, I. V. Yentekakis, S. G. Neophytides, *Electrocatalysis and Electrochemical Reactors*, in CRC Handbook on Solid State Ionics, P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester, eds., CRC Press, Inc., Boca Raton (1997), pp. 445-480
- [12] Y. Jiang, A. Kaloyannis, C. G. Vayenas, *High Temperature cyclic voltammetry of Pt electrodes in solid electrolyte cells*, Electrochim. Acta **38**(17) (1993) 2533-2539
- [13] Y. Jiang, I. V. Yentekakis, C. G. Vayenas, *Potential-programmed reduction: A new technique for investigating chemisorption on catalysts supported on solid electrolytes*, J. Catal. **148**, 240-251 (1994)
- [14] A. D. Frantzis, S. Bebelis, C. G. Vayenas, *Electrochemical Promotion (NEMCA) of  $\text{CH}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_4$  oxidation on Pd/YSZ and investigation of the origin of NEMCA via AC impedance spectroscopy*, Solid State Ionics **136-137** (2000) 863-872
- [15] Jens Poppe, *Experimentelle Untersuchungen der Elektrokatalyse an Pt/YSZ-Elektroden*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1997

- 
- [16] Marcus Rohnke, *Elektrochemische Untersuchungen zur nichtlinearen Kinetik von Elektroden in Festelektrolytsystemen*, Diplomarbeit, Universität Hannover, 1999
- [17] D. Kek, M. Mogensen, S. Pejovnik, *A Study of Metal (Ni, Pt, Au)/Yttria-Stabilized Zirconia Interface in Hydrogen Atmosphere at Elevated Temperature*, J. Electrochem. Soc. **148**(8) (2001) A878-886
- [18] I. Harkness, R. M. Lambert, *Electrochemical Promotion of the NO + Ethylene Reaction over Platinum*, J. Catal. **152** (1995) 211-214
- [19] S. G. Neophytides, C. G. Vayenas, *TPD and Cyclic Voltammetric Investigation of the Origin of Electrochemical Promotion in Catalysis*, J. Phys. Chem. **99**(47) (1995) 17063-17067
- [20] R. Lewis, R. Gomer, *Adsorption of Oxygen on Platinum*, Surf. Sci. **12** (1968) 157
- [21] P. D. Nolan, B. R. Lutz, P. L. Tanaka, J. E. Davis, C. B. Mullins, *Molecularly chemisorbed intermediates to oxygen adsorption on Pt(111): A molecular beam and electron energy-loss spectroscopy study*, J. Chem. Phys. **111**(8) (1999) 3696-3704
- [22] A. Mittendorfer, L. J. Gauckler, *Identification of the reaction mechanism of the Pt, O<sub>2</sub>(g)/yttria-stabilized zirconia system, Part I: General framework, modelling, and structural investigation*, Solid State Ionics **117** (1999) 187-202
- [23] A. Mittendorfer, L. J. Gauckler, *Identification of the reaction mechanism of the Pt, O<sub>2</sub>(g)/yttria-stabilized zirconia system, Part II: Model implementation, parameter estimation, and validation*, Solid State Ionics **117** (1999) 203-217

- [24] A. Mittendorfer, L. J. Gauckler, *Reaction kinetics of the Pt, O<sub>2</sub>(g)/c-ZrO<sub>2</sub> system: precursor-mediated adsorption*, Solid State Ionics **120** (1999) 211-225
- [25] J.-H. Park, R. N. Blumenthal, *Electronic Transport in 8 Mole Percent Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>*, J. Electrochem. Soc. **136**(10) (1989) 2867-2876
- [26] A. Eichler, J. Hafner, *Molecular Precursors in the Dissociative Adsorption of O<sub>2</sub> on Pt(111)*, Phys. Rev. Lett. **79**(22) (1997) 4481-4484

## 6 Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie

Die Technik der Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie (PEEM) wurde seit den dreißiger Jahren stetig zu einem wertvollen experimentellen Werkzeug zur Abbildung von Oberflächen entwickelt. Seit eine ausgereifte Vakuumtechnik und hinreichend intensitätsstarke Beleuchtungsquellen existieren, wurden wichtige Arbeiten u. a. am Fritz-Haber-Institut Berlin in der Arbeitsgruppe von W. Engel und durch H. Bethge in Halle [1, 2] geleistet. In Berlin wurde auch das für die vorliegenden Untersuchungen verwendete Mikroskop gebaut [3, 8].

Die Methode wurde zunächst vor allem in der Metallurgie und später für oberflächenphysikalische Anwendungen eingesetzt, hält in neuerer Zeit aber auch in die Chemie Einzug, um – wie in der vorliegenden Arbeit – möglicherweise ein interessantes Hilfsmittel bei der Beantwortung elektro- und festkörperchemischer Fragestellungen zu werden.

Dieses Kapitel stellt zunächst die Methode der Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie (PEEM), ihre wichtigsten Randbedingungen (Anforderungen an die Proben, Auflösung, Intensität und Kontrastmechanismus) und ihre Anwendung auf leitende und nichtleitende Proben vor. Nach einem kurzen Überblick über die bisherigen PEEM-Untersuchungen am System Pt/YSZ werden die eigenen experimentellen Ergebnisse präsentiert.

## 6.1 Funktionsweise

Die Photoelektronen-Mikroskopie nutzt Photoelektronen, um ein *in situ*-Bild einer Oberfläche zu generieren - im Gegensatz zu Rastermethoden, bei denen ein Bild sequentiell aufgebaut wird. Ein System von elektronischen Linsen und die Oberfläche der Probe selbst sind Teil des Mikroskops: Zwischen der Probe und der ersten Linse wird ein beschleunigendes Feld von mehreren Kilovolt pro mm angelegt [4].

Aufgrund des lichtelektrischen Effekts emittiert eine Oberfläche, die mit Licht bestrahlt wird, Elektronen aus dem Valenzband (Fermi-Niveau) ins Vakuum. Damit ein Elektron den Atomverband verlassen kann, muss eine Mindestenergie  $E_{\min} = h\nu_{\min}$  zugeführt werden, die der Summe aus der Bindungsenergie  $E_B$  des Elektrons und der Austrittsarbeit  $\Phi$  entspricht:

$$h\nu_{\min} = E_{\min} = E_B + \Phi \quad (6.1)$$

wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum,  $\nu$  die Lichtfrequenz und  $\Phi$  die Austrittsarbeit bezeichnen.

Die Bestrahlung der Probe erfolgt entweder mit einer Quecksilber-Entladungslampe ( $I_{\max} \approx 4,9 \text{ eV}$ ) oder einer Deuterium-Lampe, deren Emissionsmaximum bei ca. 6,4 eV liegt, unter einem Winkel von  $15^\circ$  (vgl. Abb. 6.1). Die emittierten Photoelektronen werden durch die angelegte Hochspannung (ca. 15 kV) zwischen der meist geerdeten Probe und der ersten Linse (Objektivlinse) mit einer Aperturblende auf die Abbildungssäule der PEEM-Optik beschleunigt. Eine derartige Linse wird als Kathoden- oder Immersionslinse bezeichnet. Hinter der Objektivlinse wird ein reelles Zwischenbild der Oberfläche

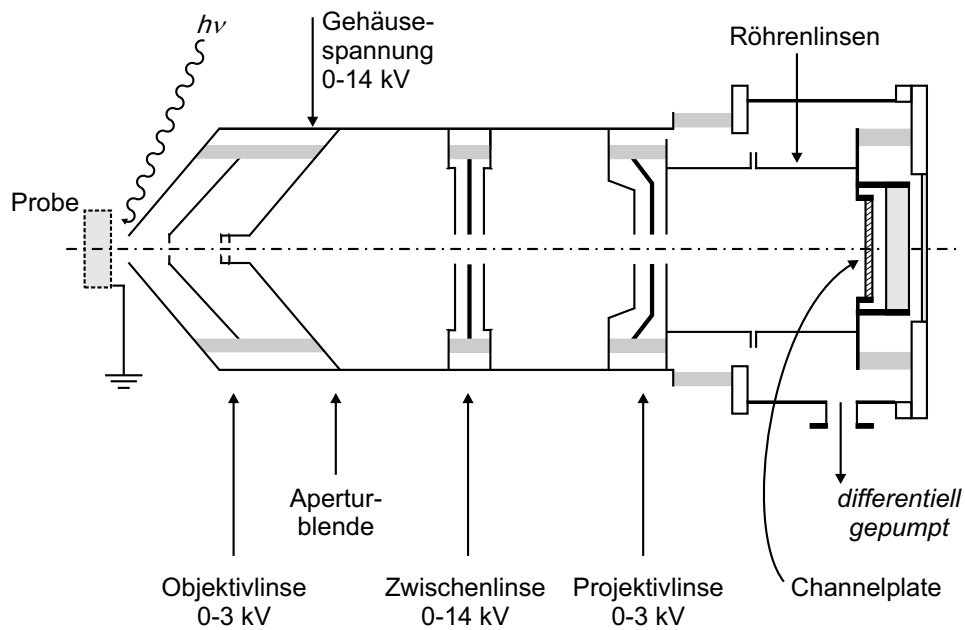
erzeugt (vgl. Abb. 6.1 und 6.2).

Mit Hilfe der Zwischenlinse, einer elektrostatischen Drei-Elektroden-Linse, lassen sich Vergrößerungen von einem Faktor 100 bis ca. 1000 einregeln; der sichtbare Bereich des PEEM-Bildes liegt dementsprechend zwischen 90  $\mu\text{m}$  und 600  $\mu\text{m}$ . Die Projektivlinse schließlich besteht aus einer Drei-Elektroden-Linse und anschließender Röhrenlinse, die die Photoelektronen abbremsen und auf den dahinterliegenden Elektronenvervielfacher (Channelplate) abbilden. Nach Verstärkung des Photostroms lässt sich auf einem Phosphorschirm ein Bild der Oberfläche, dargestellt als Übersichtsbild der lokalen Austrittsarbeiten („Austrittsarbeits-Landkarte“), in Realzeit beobachten.

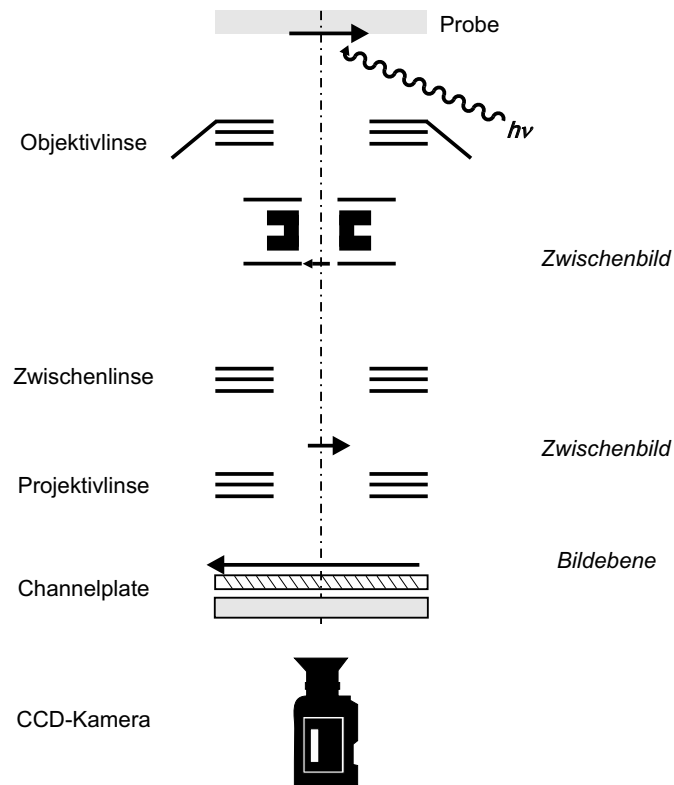
## 6.2 Auflösung

Die maximale Auflösung, die mit einem Photoelektronen-Emissions-Mikroskop erreicht werden kann, wird maßgeblich vom beschleunigenden Hochspannungsfeld und der Aberration der Kathodenlinse bestimmt. Außerdem ist sie von der Energie- und Winkelverteilung der emittierten Elektronen und der Charakteristik der Objektivlinse abhängig. Mitte der neunziger Jahre konnte eine Auflösung von ca. 7 nm experimentell realisiert werden, ein Wert, der nur noch wenig über der theoretisch möglichen Auflösung von etwa 1 nm - 2 nm liegt.

Eine schematische Zeichnung der Kathodenlinse ist in Abb. 6.2 gezeigt. Die Probe (Kathode, auf Erdpotential) befindet sich im Abstand  $\ell$  von der Aperturlinse (Anode); zwischen beiden liegt die Beschleunigungsspannung  $U_a$  an. Nimmt man das Beschleunigungsfeld als homogen an, zeigen die Elektronen-Trajektorien – wie in der Abbildung angedeutet – einen parabolischen Verlauf. Verlängert man die Tangente an diese Trajektorie hinter die Probe, erhält man die Position des

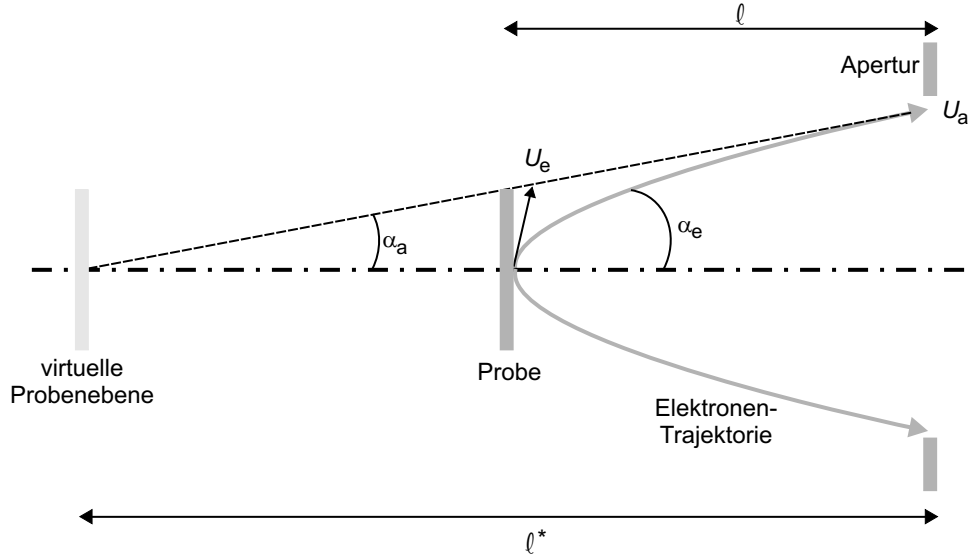


**Abb. 6.1:** Schematischer Aufbau eines Photoelektronen-Emissions-Mikroskops



**Abb. 6.2:** Abbildungsmechanismus eines Photoelektronen-Emissions-Mikroskops





**Abb. 6.3:** Details der Elektronenemission. Gezeigt sind die Elektronen-Trajektorie der mit der kinetischen Energie  $eU_e$  emittierten Elektronen und die Konstruktion der virtuellen Probenebene.

so genannten virtuellen Probenbildes (mit der Vergrößerung 1) im Abstand  $\ell^*$  von der als Anode geschalteten Aperturblende:

$$\ell^* \approx 2\ell \left( 1 - \sqrt{\frac{U_e}{U_a}} \cos \alpha_e \right) \quad (6.2)$$

Für einen Emissionswinkel  $\alpha_e$  der Elektronen von  $90^\circ$  wird der Abstand  $\ell^*$  genau  $2\ell$ , für alle anderen Winkel gilt:  $\ell^* < 2\ell$ . Der Emissionswinkel steht in erster Näherung mit dem Tangentenwinkel  $\alpha_a$  in folgender Beziehung:

$$\alpha_a = \sqrt{\frac{U_e}{U_a}} \sin \alpha_e \quad (6.3)$$

Eine Abweichung von der Beziehung  $\ell^* = 2\ell$  liegt in der Aberration des beschleunigenden Feldes begründet. Genauer gesagt sind die sphärische Aberration

$$\Delta_s \ell = \ell^*(\alpha_e) - \ell^*(\alpha_e = 0) = 2\ell \sqrt{\frac{U_e}{U_a}} (1 - \cos \alpha_e) \quad (6.4)$$

und die chromatische Aberration

$$\Delta_c \ell = \ell^*(\alpha_e = 0, U_e + \Delta U_e) - \ell^*(\alpha_e = 0, U_e) = -\ell \frac{\Delta U_e}{\sqrt{U_a U_e}} \quad (6.5)$$

proportional zu  $U_e$  oder  $\alpha_e$ , und jede Veränderung einer dieser Größen führt zu einer Variation des Abstandes  $\ell^*$ . Die weitere Berechnung der Auflösung bedient sich üblicherweise der Methode des „radius of least confusion“, womit der kleinste Radius, durch den noch alle Elektronenstrahlen „passen“, gemeint ist. Die Auflösung  $\delta$  ist danach der geometrische Mittelwert der Radien, die durch die sphärische ( $r_s$ ) bzw. chromatische ( $r_c$ ) Aberration, den Objektradius  $r_o$  und einen Beugungsbeitrag  $r_d$  bestimmt werden:

$$\delta = \sqrt{r_s^2 + r_c^2 + r_o^2 + r_d^2} \quad (6.6)$$

Für den „Laborbedarf“ wird meist die so genannte Recknagel-Formel zur Abschätzung des Auflösungsvermögens verwendet, nach der für die Auflösung  $\delta$  gilt:

$$\delta = \frac{U_e}{E} \quad (6.7)$$

wobei  $E$  das elektrische Feld an der Probenoberfläche bezeichnet, das in erster Näherung durch den Ausdruck

$$E \cong \frac{U_a}{\ell} \quad (6.8)$$

ersetzt werden kann. Damit ergibt sich schließlich

$$\delta = \ell \cdot \frac{U_e}{U_a} \quad (6.9)$$

Mit typischen Werten ( $\ell = 3 \text{ mm}$ ,  $U_e = 0,25 \text{ V}$  und  $U_a = 30 \text{ kV}$ ) ergibt sich eine Auflösung von ca.  $25 \text{ nm}$ .

### 6.3 Topographie und Oberflächensensitivität

Die ersten Substrate, an denen Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie betrieben wurde, waren Metall-Einkristalle. Flache und glatte Substrate eignen sich hierbei am besten für die Untersuchung im PEEM. Topographische Rauigkeit beeinträchtigt die Homogenität des beschleunigenden Feldes an der Probenoberfläche, da die emittierten Elektronen in der ersten Beschleunigungsphase noch eine relativ niedrige kinetische Energie besitzen und dadurch leicht in einem inhomogenen Feld abgelenkt werden können. Die korrekte Interpretation des erhaltenen Bildes wird dadurch erschwert.

Ganz allgemein lässt sich sagen, dass Vertiefungen oder Erhöhungen überproportional stark vergrößert werden, d. h. größer erscheinen, als sie in Wirklichkeit sind. Diese so genannte „Tiefenvergrößerung“ (engl. „depth magnification“) ist proportional zu  $\sqrt{\frac{\ell}{\xi}}$ , wobei  $\ell$  den Abstand der Probenoberfläche zur Kathodenlinse und  $\xi$  die Höhen- oder Tiefenabweichung von der Probenoberfläche angibt. Diese Tiefenvergrößerung

$$M_{\text{depth}} = K \cdot \sqrt{\frac{\ell}{\xi}} \quad (6.10)$$

kann hohe Werte erreichen, da der Abstand  $\ell$  der Probe zum PEEM im Allgemeinen mehrere Millimeter beträgt, die Oberflächenrauigkeit  $\xi$  aber im Bereich von Mikrometern liegt.

Bestrahlt man einen Festkörper mit Licht genügend hoher Energie, so werden vom Festkörper Elektronen emittiert. Hierbei dringt die elektromagnetische Strahlung zunächst in den Festkörper ein, wo es Fotoionisationsprozesse auslöst

und dadurch geschwächt wird. Wenn  $I$  die Intensität des Lichts ist, lässt sich die Signalschwächung beschreiben als

$$\frac{dI}{I} = \alpha \cdot \exp(-\alpha z) dz \quad (6.11)$$

wobei  $\alpha = \alpha(h\nu)$  der wellenlängenabhängige, optische Absorptionskoeffizient ist.

Der Photoemissionsprozess selbst kann in drei Teilschritte zerlegt werden [5]:

- *die Photoionisation innerhalb der Probe (in einer Tiefe  $z$ )*

Die so genannte Quantenausbeute bestimmt die Menge an frei werdenden Photoelektronen, die unabhängig davon ist, in welcher Tiefe  $z$  innerhalb der Probe der Ionisationsprozess stattfindet.

- *den Transport des Elektrons zur Oberfläche ( $z = 0$ )*

Beim Transport der Elektronen durch den Festkörper kommt es zu elastischen und inelastischen Streuprozessen, die zu einer effektiven Signalabnahme führen. Dadurch ergibt sich eine effektive freie Weglänge der Elektronen im Festkörper (effective mean free path). Häufig wird zur Abschätzung der Signalschwächung nur der inelastische Anteil berücksichtigt; er hat die Form:

$$P_{\text{trans}} = \exp \left[ -\frac{z}{L(E)} \right] \quad (6.12)$$

wobei  $L(E)$  die effektive freie Weglänge darstellt.

- *die Emission ins Vakuum*

Die Wahrscheinlichkeit dieses Emissionsschrittes hängt ebenfalls – wie der zweite (Ionisations-) Schritt – nicht vom Tiefenparameter  $z$  ab.

Die Integration (von der Tiefe  $z = d$  bis  $z = 0$ ) über alle vier Wahrscheinlichkeiten ergibt die gesamte Elektronenausbeute

$$Y(d) = B \left\{ 1 - \exp \left[ -\frac{\alpha + 1}{L(E)} d \right] \right\} \quad (6.13)$$

Etwa 63 % aller Elektronen werden aus einer Tiefe von

$$d_0 = \left( \alpha + \frac{1}{L(E)} \right)^{-1} \quad (6.14)$$

emittiert. Typische Werte für  $\frac{1}{\alpha(h\nu)}$  liegen bei 1  $\mu\text{m}$  oder größer. Die effektive freie Weglänge  $L(E)$  beträgt für schnelle Elektronen aufgrund der starken Wechselwirkungen nur etwa 1 nm, bei langsamen Elektronen ist  $L \approx 50$  nm.

## 6.4 Intensität und Kontrast

Gemäß dem photoelektrischen Effekt entspricht die maximale kinetische Energie eines emittierten Elektrons der Energie des eingestrahlt Photons, vermindert um die Austrittsarbeit des Elektrons (vgl. Gl. 6.1). Die Austrittsarbeit ist definiert als die Energiedifferenz zwischen dem Zustand des Elektrons im höchsten besetzten elektronischen Zustand im Festkörper und im Vakuum unmittelbar außerhalb des Festkörpers. Sie hängt von der kristallographischen Struktur der Oberfläche des Festkörpers und etwaigen Adsorbaten ab, da das Oberflächendipolmoment in beiden Fällen verändert wird.

Die integrale Intensität des Photostroms  $I(\nu)$ , der von dem Fluss  $B(\nu)$  der Photonen der Frequenzen  $\nu$  bis  $\nu + d\nu$  und der Anzahl der Elektronen  $\varepsilon(\nu)$ , die den Festkörper verlassen können, abhängt, lässt sich folgendermaßen beschreiben:

$$I(\nu) = \int_{\nu_{\min}}^{\nu_{\max}} \varepsilon(\nu) B(\nu) d\nu = \int_{\Phi/h}^{\nu_{\max}} \varepsilon(\nu) B(\nu) d\nu \quad (6.15)$$

wobei  $\nu_{min} = \frac{\Phi}{h}$  die minimale Frequenz, bei der gerade noch Elektronen emittiert werden, darstellt. Aus Gl. 6.15 lässt sich unmittelbar die direkte Abhängigkeit der integralen Intensität von der Austrittsarbeit erkennen, d. h. unterschiedliche Helligkeiten im PEEM-Bild lassen sich (im Falle von Metallen) direkt auf Unterschiede in der Austrittsarbeit zurückführen. Eine Metalloberfläche erscheint im PEEM-Bild umso heller, je mehr Photoelektronen von ihr emittiert werden, je geringer also ihre Austrittsarbeit ist; Kontraste entstehen durch lokale Unterschiede in der Austrittsarbeit.

Die Integration der Gl. 6.15 ergibt unter der Annahme von  $T = 0$  und einer Energie  $h \cdot \nu$  des anregenden Lichts, die nahe dem Schwellenwert für die Fotoemission liegt, die so genannte Fowler-Gleichung:

$$I(\nu) \propto (h\nu - (\Phi + \Delta\Phi))^2 \quad (6.16)$$

Bei den meisten Untersuchungen soll ein Zusammenhang zwischen der Helligkeit bzw. einem Helligkeitswechsel und der chemischen Natur der Oberfläche (Zusammensetzung, Oxidationszustand etc.) hergestellt werden. Dazu kann der Helligkeitswechsel im PEEM einen wertvollen Beitrag leisten. Beispielsweise verdunkeln sich saubere, d. h. adsorbat- und verunreinigungsfreie Metalloberflächen, wenn Sauerstoffgas auf der Oberfläche adsorbiert (vgl. Kap. 6.6.1).

Neben der „dynamischen Information“ aus Helligkeitswechseln liefert der Bildkontrast eine „statische Information“ über die lokalen chemischen Unterschiede und die topographische Beschaffenheit der untersuchten Oberfläche.

Abb. 6.4 zeigt schematisch eine Oberfläche, die metallische (Pt) und elektronisch nicht leitende Anteile (YSZ) enthält. Im oberen Teil der Abbildung (A) ist ein Querschnitt dieser Oberfläche zu sehen, darunter (Teil B) das für diese Topografie zu erwartende PEEM-Bild. Im linken Teil des Bildes liegt eine Platinfläche,

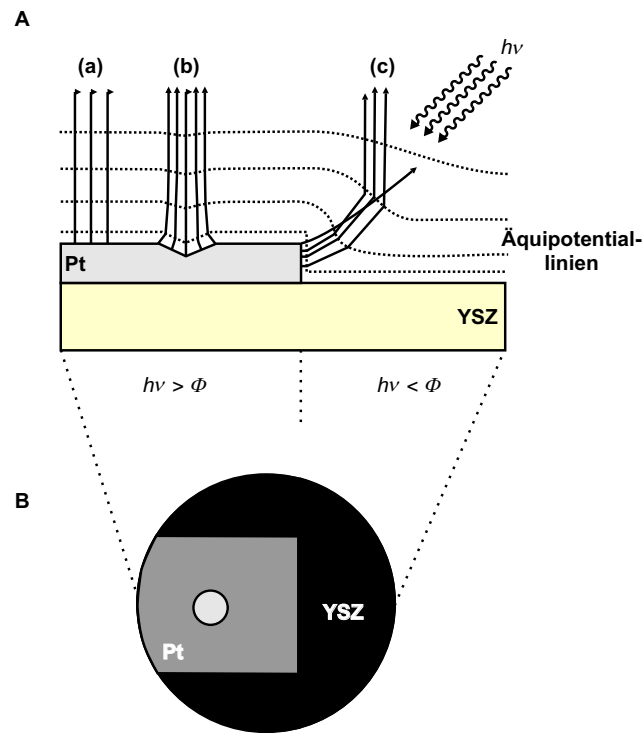


Abb. 6.4: Kontrastmechanismus

die im PEEM-Bild – wie oben angedeutet – hell erscheint, da die Energie  $h\nu$  des eingestrahlten Lichts größer als die Austrittsarbeit  $\Phi$  des Materials ist. Etwa in der Mitte der Platinfläche ist eine Vertiefung zu sehen. Der restliche Bildausschnitt wird von einer YSZ-Oberfläche eingenommen. Da am Fermi-Niveau des YSZ keine (oder kaum) Zustandsdichte vorliegt, werden hier keine Photoelektronen emittiert, und das PEEM-Bild ist schwarz bzw. dunkel.

Auf der ungestörten Platinoberfläche (a) kommt es zur ungehinderten Emission der Photoelektronen, die Fläche erscheint grau, d. h. in einer mittleren Helligkeit im PEEM-Bild.

An der Vertiefung (b) kommt es zu einer Fokussierung der emittierten Elektronen, da diese den Festkörper stets entlang der Oberflächennormalen verlassen und erst dann durch das anliegende Feld beschleunigt und abgelenkt werden. Die

Vertiefung erscheint im PEEM-Bild daher heller. Analog zu diesen Überlegungen ergibt sich, dass eine Erhöhung auf der Probenoberfläche im PEEM-Bild dunkler erscheint als die ungestörte, „glatte“ Oberfläche.

An einer Stufe oder Kante schließlich (c) werden einige Photoelektronen aus der „Beschleunigungsachse“ abgelenkt, so dass derartige Formationen (also auch die Kante der Vertiefung auf der Platinfläche) im PEEM-Bild als dunkle Linien erscheinen.

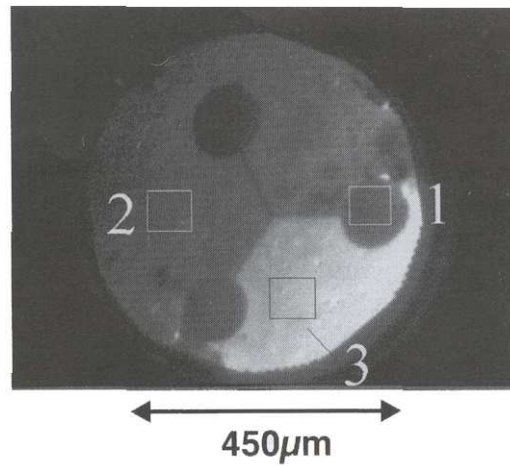
In den Fällen (b) und (c) kommt es also zu einer Helligkeits- bzw. Kontraständerung aufgrund rein topographischer Eigenschaften der Oberfläche, es liegen keine chemischen Unterschiede vor. Nicht in jedem Fall hat also die hellste Stelle in einem PEEM-Bild auch die niedrigste Austrittsarbeit. Vor diesem Hintergrund kommt der dynamischen Information große Bedeutung zu, da topografisch bedingte Kontraste sich zeitlich nur langsam ändern sollten.

## 6.5 Literaturüberblick

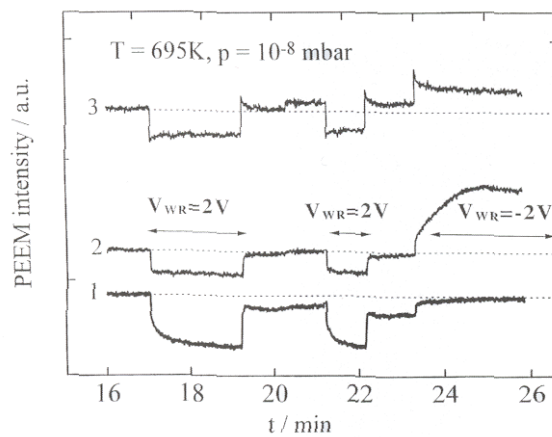
Die bisherigen PEEM-Untersuchungen des Systems Pt/YSZ wurden ausschließlich in der Arbeitsgruppe von Prof. Imbihl vorgenommen. Hierbei lag das Augenmerk darauf, an geometrisch gut definierten, mikrostrukturierten Proben das Verhalten bei elektrochemischer Polarisierung zu untersuchen. Insbesondere die von Vayenas postulierte *backspillover*-Spezies (vgl. Kap. 3.2) sollte im PEEM beobachtet werden [12, 13].

Abb. 6.5 und 6.6 zeigen ein PEEM-Bild der von Poppe verwendeten mikrostrukturierten Elektrode und die integrale PEEM-Intensitätsänderung innerhalb der drei markierten Fenster (Fenster 1 auf YSZ, Fenster 2 und 3 auf der Platinelektrode), wenn diese Elektrode polarisiert wird. Der Festelektrolyt YSZ ist innerhalb des durch die drei Hanteln begrenzten Gebietes sichtbar, die übrige Oberfläche wird durch die Platinelektrode bedeckt.





**Abb. 6.5:** PEEM-Bild einer YSZ/Pt-Mikrostruktur, die drei runde YSZ-Domänen (verbunden durch Kanäle) zeigt, die jeweils von der Platinelektrode umgeben sind ( $T = 695 \text{ K}$ , Basisdruck  $p \approx 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ ). Die mit „1“, „2“ und „3“ beschrifteten Rechtecke markieren die Bereiche, in denen eine integrale Intensitätsauswertung vorgenommen wurde, vgl. die untenstehende Abb. 6.6, entnommen aus [13].



**Abb. 6.6:** Integrale Intensitätsauswertung des obenstehenden PEEM-Bildes während eines elektrochemischen Pumpexperiments bei  $T = 695 \text{ K}$ . Der Basisdruck lag bei  $p \approx 1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$ , entnommen aus [13].

Bei einer anodischen Polarisation von  $V_{\text{WR}} = +2$  V verdunkelt sich die Platinelektrode sofort und homogen. Der Festelektrolyt reagiert ebenfalls – allerdings langsamer – auf die elektrische Polarisation, hier tritt erst innerhalb von etwa 1 min eine Verdunkelung ein.

Die Verdunkelung der Platinelektrode schreiben die Autoren einer erhöhten Sauerstoffbedeckung zu. Bei anodischer Polarisation werden Sauerstoffionen ( $\text{O}^{2-}$ ) an der Dreiphasengrenze entladen und sich dann auf der Elektrodenoberfläche verteilen. Diese Bedeckung mit einer Oberflächenspezies verursacht eine Austrittsarbeitserhöhung, die wiederum für die Verdunkelung der Elektrodenfläche im PEEM-Bild verantwortlich ist. Konzentrationsgradienten oder Diffusionsprofile konnten nicht beobachtet werden. Die Schwärzung des Festelektrolyten wird auf eine Oxidation des YSZ zurückgeführt.

Bei kathodischer Polarisation ( $V_{\text{WR}} = -2$  V) hellt sich die Platinelektrode im Vergleich zur sauberen Platinoberfläche stark auf. Hierfür kann kein dem der Sauerstoffentwicklung analoges Bild geliefert werden, da die chemische Identität der *backspillover*-Spezies unklar ist. Im Fall des Festelektrolyten ist ebenfalls eine Aufhellung zu bemerken, die der Reduktion des YSZ zugeschrieben wird.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis zeigt sich bereits bei diesen ersten PEEM-Untersuchungen: Nach einiger Zeit (mehrere Tage) kommt es zu irreversiblen Veränderungen sowohl der Platinelektrode als auch des Festelektrolyten YSZ. Die Elektrodenoberfläche wird von den Autoren als zunehmend inhomogen beschrieben, außerdem treten verstärkt Mikrorisse auf. Im Fall des Festelektrolyten wird von Experiment zu Experiment (kathodische Polarisierung) eine zunehmende Aufhellung im PEEM-Bild beobachtet, was die Autoren einer (zumindest partiellen) Reduktion des  $\text{ZrO}_2$  zuschreiben.

Aus diesen Experimenten wird schließlich ein Diffusionskoeffizient von  $D_{\text{O}} \approx 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  ermittelt.

## 6.6 Ergebnisse

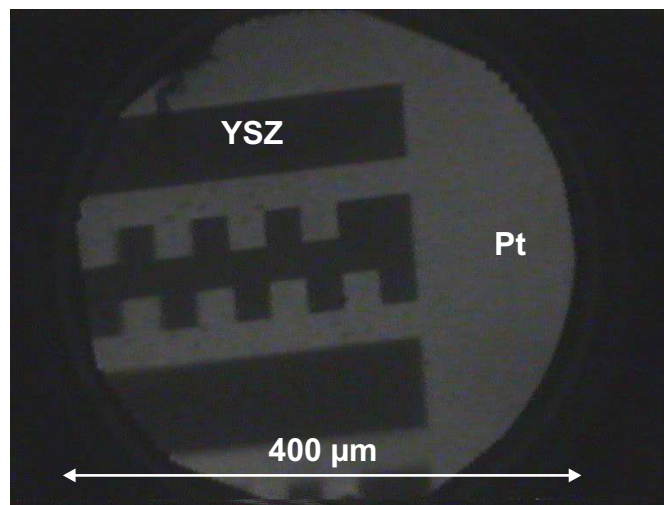
Die im vorigen Abschnitt kurz beschriebenen Voruntersuchungen bilden die Grundlage für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten PEEM-Experimente. In den bisherigen Experimenten und mit den bisher verwendeten Proben war es nicht möglich, den Ort, an dem der Sauerstoff, der beim elektrochemischen Pumpen durch den Festelektrolyten transportiert wird, an die Oberfläche tritt, exakt zu lokalisieren bzw. Konzentrationsgradienten der Sauerstoffbedeckung auf der Oberfläche zu detektieren. Daher sollte nun an mikrostrukturierten Elektroden mit definierter Länge der Dreiphasengrenze auf einkristallinen YSZ-Substraten das elektrochemische Polarisationsverhalten untersucht werden.

Zum Vergleich wurden auch hier die von Vayenas zur Verfügung gestellten porösen Platinelektroden auf polykristallinem YSZ, an denen ein elektrochemischer Promotionseffekt gemessen wurde, untersucht.

Die durch Fotolithografie hergestellten mikrostrukturierten Elektroden erwiesen sich im Verlauf der Experimente als nanoporös; daher wurde versucht, mit Hilfe der Technik der gepulsten Laserdeposition (PLD) dichte Platinelektroden auf orientierten (100)-YSZ-Substraten aufwachsen zu lassen. Die PEEM-Experimente zur anodischen Polarisation dieser Elektroden werden ebenfalls in diesem Abschnitt vorgestellt.

### 6.6.1 Mikrostrukturierte Elektrode

Die mikrostrukturierte Elektrode auf einkristallinem YSZ (vgl. das PEEM-Bild der unbelegten Oberfläche in Abb. 6.7) unterscheidet sich grundlegend von der bisher besprochenen porösen Elektrode. Im PEEM-Bild erscheint eine homogene



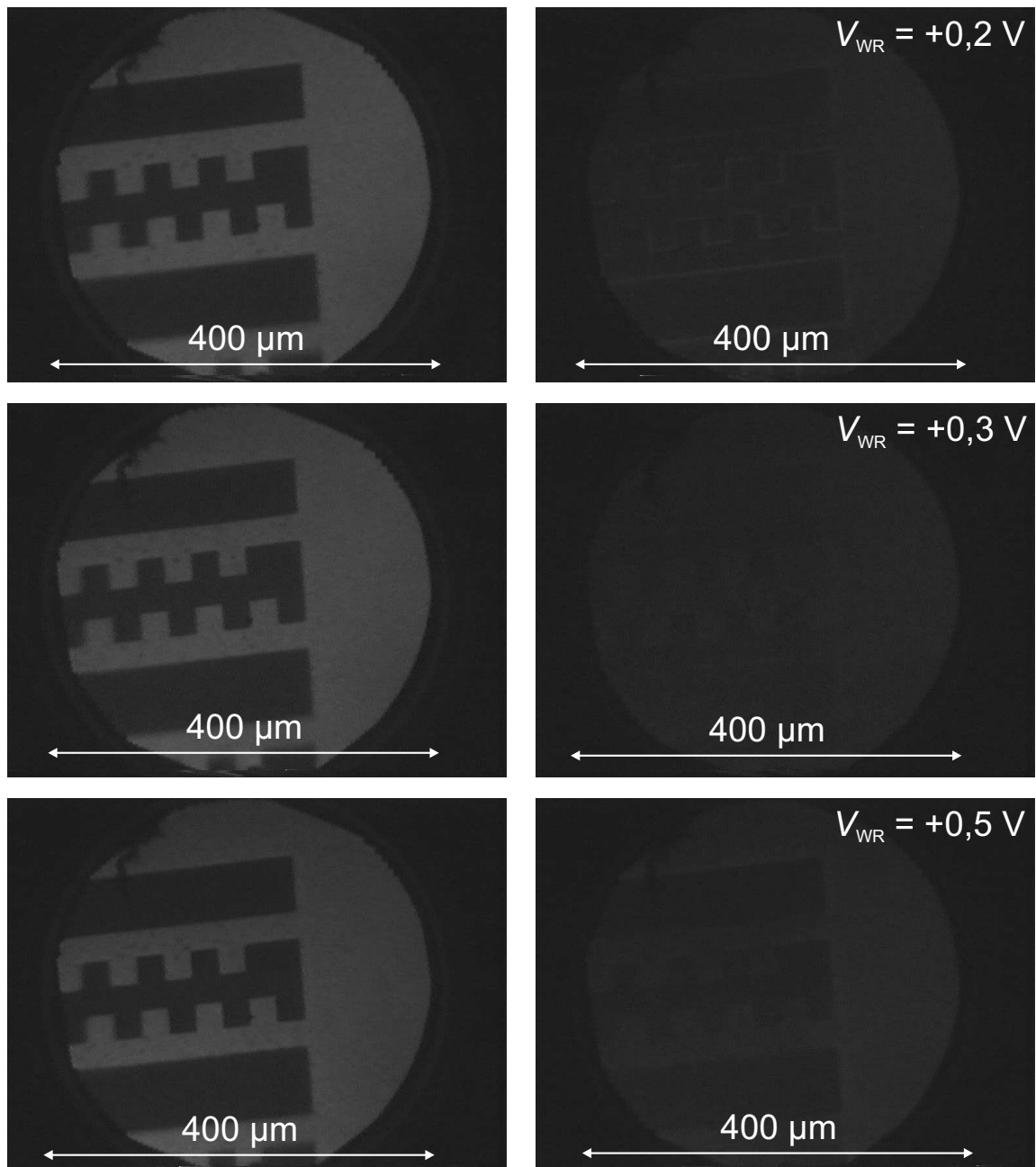
**Abb. 6.7:** PEEM-Bild einer mikrostrukturierten Elektrode,  $T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

(helle) Elektrodenfläche, eine ebenfalls einheitliche dunkle Oberfläche des Festelektrolyten und eine scharfe Dreiphasengrenze. Der Bildausschnitt umfasst ca.  $400\text{ }\mu\text{m}$ .

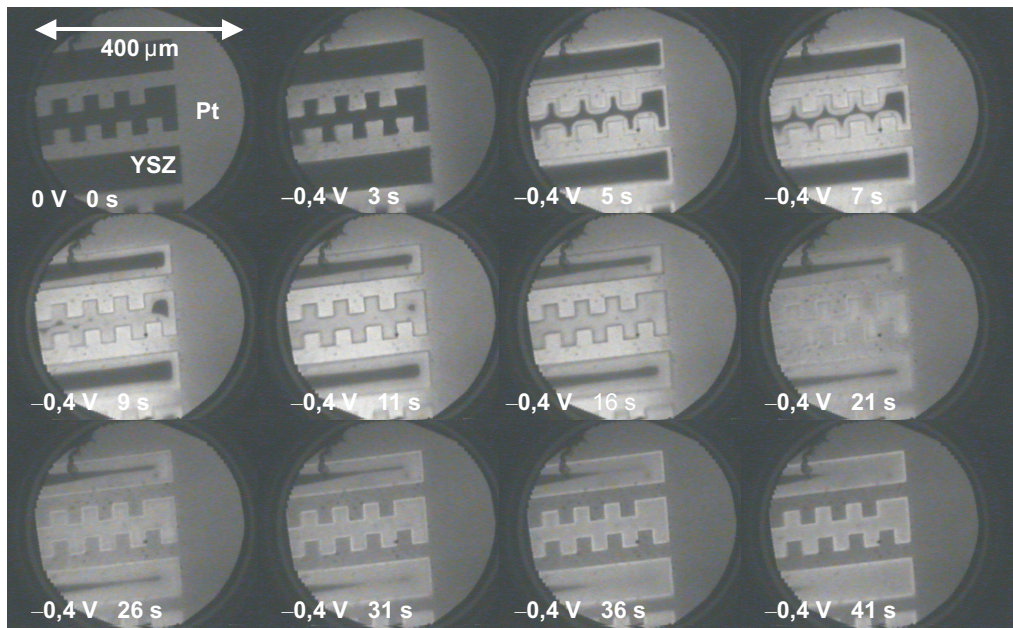
Wird diese Elektrode in der elektrochemischen Kette Pt/YSZ/Pt als Arbeitselektrode geschaltet und positiv (anodisch) polarisiert, wird Sauerstoff durch den Festelektrolyten an die im PEEM sichtbare Oberfläche transportiert. Exemplarisch sind in Abb. 6.8 drei Experimente (in Restgasatmosphäre  $p \approx 10^{-9}\text{ mbar}$ ) bei unterschiedlichen Pumpspannungen dargestellt.

In allen Fällen verdunkelt sich die Elektrodenoberfläche, sobald das anodische Potential angelegt wird. Diese Verdunkelung erfolgt im Rahmen der zeitlichen und räumlichen Auflösung<sup>1</sup> homogen, d. h. es sind keine Helligkeitsgradienten auf der Platinelektrode zu sehen, die einen Gradienten der Sauerstoffbedeckung anzeigen würden. Dies gilt sowohl für die gesamte Elektrodenoberfläche als auch explizit für die Umgebung der Dreiphasengrenze, die beim Design dieser mikrostrukturierten Elektrode vorgesehen ist.

<sup>1</sup>Die zeitliche Auflösung beträgt 40 ms (25 Halbbilder pro Sekunde). Die räumliche Auflösung des verwendeten Mikroskops liegt bei etwa  $5\text{ }\mu\text{m}$ .



**Abb. 6.8:** Anodische Polarisation einer mikrostrukturierten Elektrode mit drei unterschiedlichen Spannungen in Restgasatmosphäre  $p \approx 10^{-9} \text{ mbar}$  ( $V_{\text{WR}} = + 0,2 \text{ V}$ ,  $V_{\text{WR}} = + 0,3 \text{ V}$  und  $V_{\text{WR}} = + 0,5 \text{ V}$ ),  $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Jeweils links ist die durch  $\text{O}_2/\text{H}_2$ -Zyklen gereinigte, unbelegte Oberfläche vor dem Experiment, rechts während der Polarisation zu sehen.



**Abb. 6.9:** Kathodische Polarisation einer mikrostrukturierten Elektrode bei  $V_{WR} = -0,4$  V,  $T = 350$  °C. Das obere linke Bild zeigt die durch  $O_2/H_2$ -Zyklen gereinigte, unbelegte Oberfläche vor dem Experiment, die folgenden Bilder zeigen den zeitlichen Verlauf der Reduktionsfront während der kathodischen Polarisation.

rierten Elektrode als „Entstehungsort“ der zunächst aus dem Festelektrolyten ausgebauten Sauerstoffspezies vermutet wurde.

Wird ein solches Polarisationsexperiment in Sauerstoffatmosphäre durchgeführt, zeigen sich keine qualitativen Veränderungen. Auch eine Kohlenmonoxid-Atmosphäre ( $p_{CO} > 10^{-8}$  mbar) hat keinen Einfluss auf die homogene Verdunkelung der Elektrodenoberfläche.

Bei kathodischer Polarisation zeigen sich – neben einer ebenfalls homogen auftretenden Aufhellung der Elektrodenoberfläche – Veränderungen am Festelektrolyten. Abb. 6.9 zeigt beispielhaft ein Polarisationsexperiment bei  $V_{WR} = -0,4$  V in Restgasatmosphäre.

Sobald das kathodische Potential angelegt wird, beginnt sich die Oberfläche des Festelektrolyten aufzuhellen. Beginnend an der Dreiphasengrenze läuft eine helle

Front auf die Oberfläche des Zirkonium(IV)-oxids, bis nach ca. 40 s die gesamte Festelektrolytoberfläche aufgehellt ist. Die Oberfläche der Platinelektrode zeigt ebenfalls - wie erwähnt - eine Aufhellung, die jedoch im linken Bildbereich (zwischen den „Kammstrukturen“ der Mikrostruktur) deutlich stärker ausfällt als auf der rechten Bildseite (auf einer größeren „ungestörten“ Elektrodenoberfläche).

Werden derartige Polarisationsexperimente mit kathodischem Potential in Sauerstoff-Atmosphäre ( $p_{\text{O}_2} > 10^{-8}$  mbar) durchgeführt, konnte im messtechnisch zugänglichen Bereich von Polarisationsspannungen ( $0 \text{ V} \geq V_{\text{WR}} \geq -2 \text{ V}$ ) keine Veränderung am Festelektrolyten beobachtet werden. In einer CO-Atmosphäre verlaufen die Experimente dagegen in gleicher Weise wie in der Restgasatmosphäre.

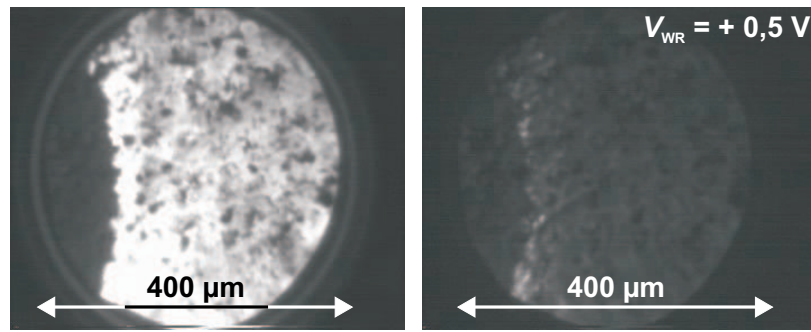
### 6.6.2 Poröse Elektrode

Die poröse Elektrode zeigt qualitativ das gleiche Verhalten wie die mikrostrukturierte Elektrode; daher sollen hier nur kurz die experimentellen Befunde präsentiert werden:

Bei anodischer Polarisation erfolgt eine homogene Verdunkelung der Elektrodenoberfläche, bei kathodischen Spannungen lässt sich eine fortschreitende Front auf dem Festelektrolyten beobachten. Die Abb. 6.10 und 6.11 zeigen die entsprechenden PEEM-Bilder dieser Experimente.

### 6.6.3 Dichte Elektroden (mittels PLD hergestellt)

Als ein dritter Elektrodentyp wurde schließlich eine Platinelektrode mittels gepulster Laserdeposition (PLD) auf einen YSZ-Einkristall aufgebracht. Hierbei wurde die eine Hälfte des YSZ-Substrats bei der Laserdeposition mit einer Aluminiumoxid-Keramik abgedeckt, so dass nur eine Hälfte des 1 cm x 1 cm großen YSZ-Einkristalls mit Platin beschichtet wurde (vgl. Kap. 4.4). Der Grenz-



**Abb. 6.10:** Anodische Polarisation einer polykristallinen Elektrode bei  $V_{WR} = + 0,5 \text{ V}$  und  $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Das linke Bild zeigt die durch  $\text{O}_2/\text{H}_2$ -Zyklen gereinigte, unbelegte Oberfläche vor dem Experiment, das rechte Bild bei angelegter Polarisationsspannung.

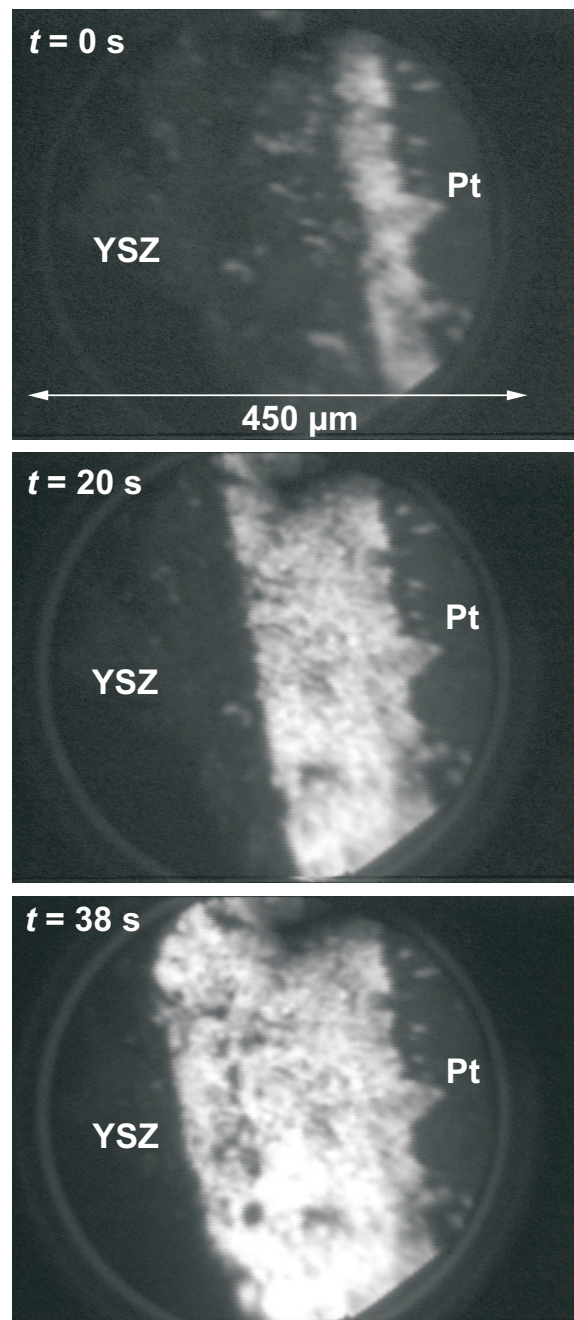
bereich Pt/YSZ sollte zur Beobachtung des bei elektrischer Polarisation austretenden Sauerstoffs dienen.

Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer solchermaßen hergestellten Elektrode zeigt Abb. 6.12. Man erkennt eine zwar polykristalline, aber deckende Schicht aus Platinkörnern, die eine verkippte (111)-Orientierung aufweisen (vgl. das Diffraktogramm in Abb. 6.12) mit vereinzelten Löchern, die bis auf das darunter liegende Substrat reichen.

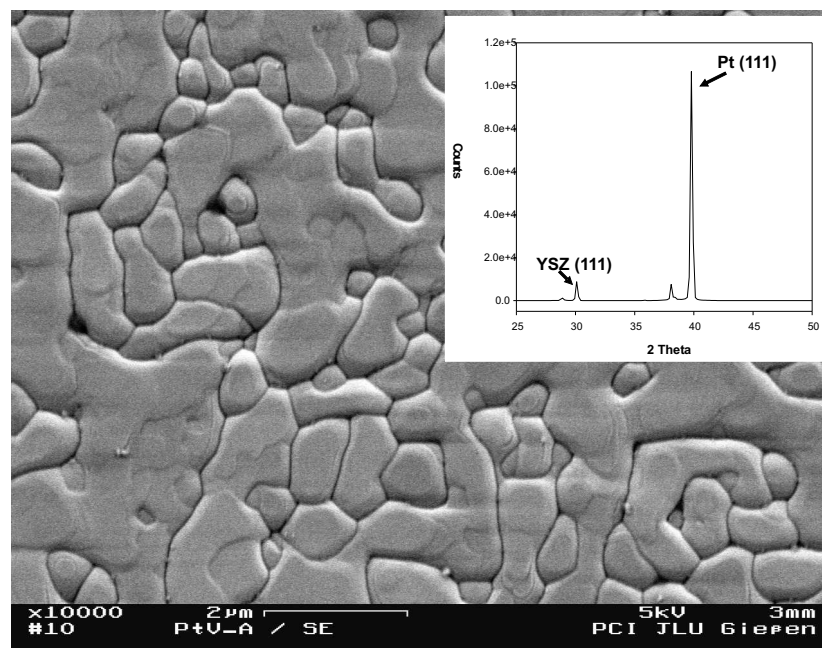
Als Dreiphasengrenze, an der der elektrochemisch generierte Sauerstoff an die Oberfläche tritt, können in diesem Fall neben der (auf der REM-Aufnahme nicht sichtbaren) Pt/YSZ-Grenze theoretisch auch die Löcher in der Elektrode und die Korngrenzen (aufgrund der dort erhöhten Diffusivität) fungieren. Das Polarisationsexperiment einer solchen Elektrode mit einer anodischen Spannung von  $V_{WR} = -0,2 \text{ V}$  zeigt die Abb. 6.13.

An der Dreiphasengrenze lässt sich ca. 0,8 s nach Beginn der Polarisation eine dunkle Zone erkennen, die sich mit der Zeit in Gestalt einer propagierenden Front auf die Platinelektrode bewegt. Nach etwa sieben Sekunden ist die gesamte im Bildausschnitt erscheinende Elektrodenoberfläche verdunkelt. Nur direkt an der Dreiphasengrenze ist ein heller Streifen zu sehen.

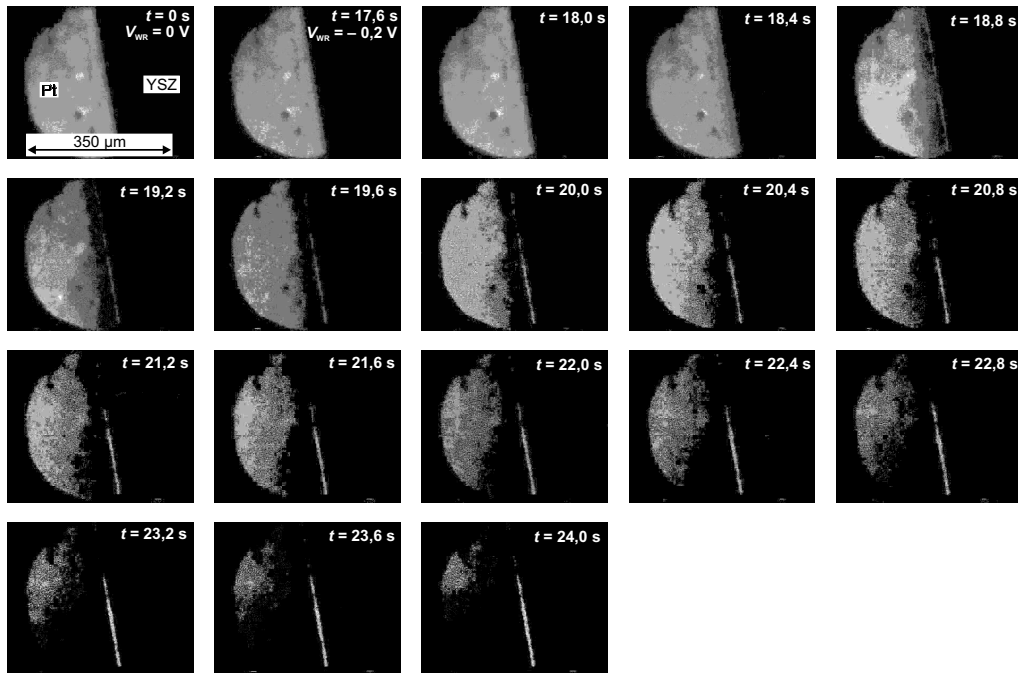




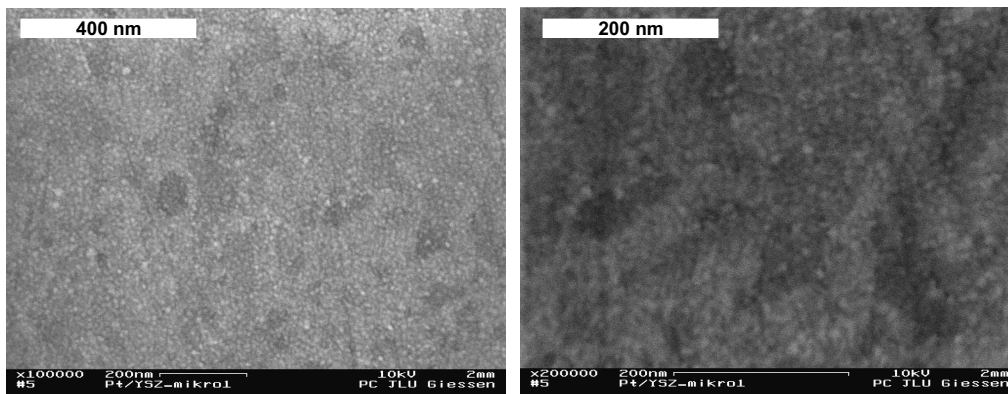
**Abb. 6.11:** Kathodische Polarisierung einer polykristallinen Elektrode bei  $V_{WR} = -0,5 \text{ V}$ ,  $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Das obere Bild zeigt die durch  $\text{O}_2/\text{H}_2$ -Zyklen gereinigte, unbelegte Oberfläche vor dem Experiment, die folgenden Bilder zeigen den zeitlichen Verlauf der Reduktionsfront während der kathodischen Polarisierung.



**Abb. 6.12:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer mittels PLD aufgetragenen Platinelektrode auf einem YSZ(111)-Substrat. Deutlich zu erkennen sind die einige  $\mu\text{m}$  großen Platinkörner, die Korngrenzen zwischen diesen Körnern und vereinzelte Löcher in der Platinelektrode. Die Platinkristallite zeigen eine um  $30^\circ$  verkippte (111)-Orientierung. (H. Fischer, JLU Gießen 2002)



**Abb. 6.13:** PEEM-Bilder der anodischen Polarisation einer per PLD aufgetragenen Platinelektrode auf YSZ(100) bei  $T = 670$  K. Das obere linke Bild zeigt die durch  $\text{O}_2/\text{H}_2$ -Zyklen gereinigte, unbelegte Oberfläche vor dem Experiment. Ab dem zweiten Bild liegt an der Platinelektrode eine anodische Spannung von  $V_{WR} = +0,2$  V an.



**Abb. 6.14:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der mikrostrukturierten Elektrode. Deutlich ist die - auf Nanometer-Skala - körnige Struktur der aufgedampften Elektrode zu erkennen.

## 6.7 Auswertung und Diskussion

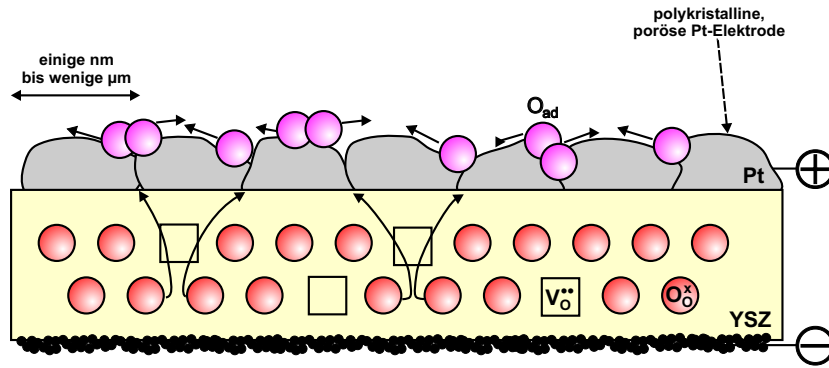
### 6.7.1 Polykristalline und mikrostrukturierte Elektrode

#### Anodische Polarisation

Da sich das Verhalten der polykristallinen Elektroden qualitativ nicht von dem der mikrostrukturierten Elektrode unterscheidet, sollen die Ergebnisse zu beiden Elektrodentypen gemeinsam diskutiert werden.

Die zweifelsfreie Identifikation der Dreiphasengrenze als denjenigen Ort, an dem der elektrochemisch generierte Sauerstoff an die Oberfläche tritt, gelingt bei beiden Elektrodentypen nicht. Wie die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme in Abb. 6.14 zeigt, ist selbst die mikrostrukturierte Elektrode auf einer Nanometer-Skala als porös anzusehen. Daher verwundert es nicht, dass im PEEM-Bild bei anodischer Polarisation eine sofortige homogene Verdunkelung eintritt.

Der Sauerstoff tritt also nicht nur an der „makroskopischen“, d. h. durch die Herstellung ohnehin vorgegebenen Dreiphasengrenze an die Oberfläche, sondern an vielen zusätzlichen Punkten, und wahrscheinlich ebenso an den Korngrenzen. Die



**Abb. 6.15:** Schema des Sauerstoffdurchtritts im Fall einer polykristallinen, porösen Arbeitselektrode (Korngröße: einige Nanometer bis wenige Mikrometer). Die Oxidationen treten an der Dreiphasengrenze an die Oberfläche und verteilen sich diffusiv auf der Elektrodenoberfläche.

Diffusionsstrecke auf der Oberfläche wird dadurch auf einige Nanometer herabgesetzt, und im Rahmen der Ortsauflösung des verwendeten PEEM sind keine stationären Konzentrationsgradienten zu detektieren. Abb. 6.15 veranschaulicht die geringe Diffusionslänge (im Gegensatz zu einer dichten Elektrode).

Nehmen wir für eine Übersichtsrechnung an, dass der Oberflächen-Diffusionskoeffizient  $D_O$  für die Bewegung eines einzelnen Teilchens auf der Oberfläche definiert ist als der Quotient aus dem mittleren Verschiebungsquadrat  $\langle r^2 \rangle$  und der Zeit  $t$ :

$$D_O = \frac{\langle r^2 \rangle}{4t} \quad (6.17)$$

bzw. umgestellt nach der Zeit  $t$ :

$$t = \frac{\langle r^2 \rangle}{4D_O} \quad (6.18)$$

Die Bestimmung eines korrekten Diffusionskoeffizienten für den vorliegenden Fall ist schwierig. Zum einen existieren nahezu keine Untersuchungen der  $O_{ad}$ -Diffusion auf polykristallinem Platin, die wahrscheinlich einzige Ausnahme

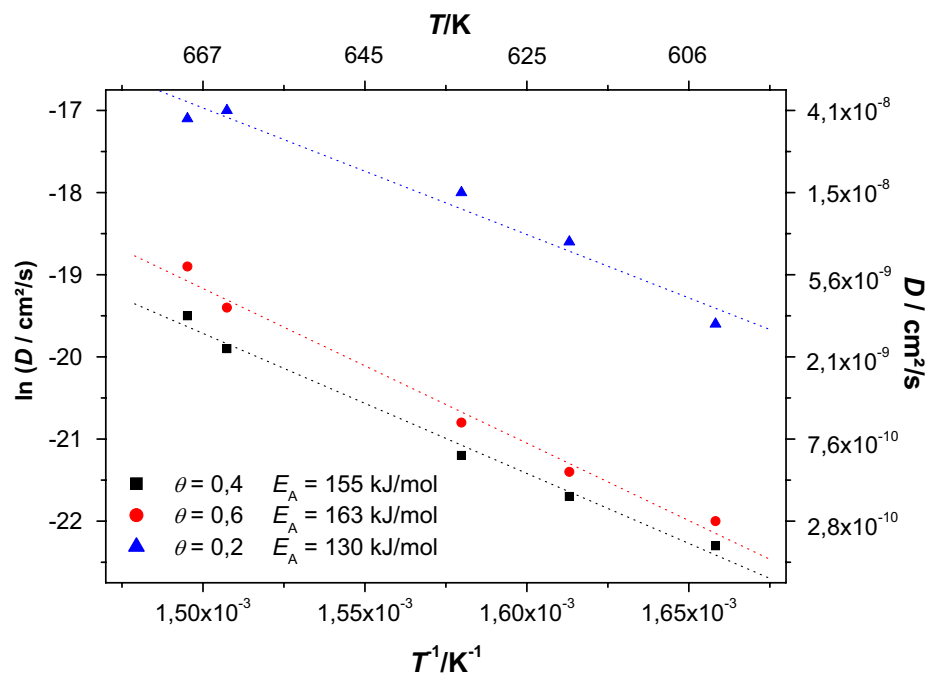
System	$T$	$E_A$	$D_0$	$D (T = 673 \text{ K})$	Methode	Ref.
	[K]	[kJ/mol]	cm <sup>2</sup> /s	cm <sup>2</sup> /s		
O/Pt(111)	400 - 450	115,8	2,5	$\approx 2,6 \cdot 10^{-9}$	FEM	[24]
O/Pt(111)	190 - 205	$41,5 \pm 3,9$	$5 \cdot 10^{-7 \pm 1}$	$\approx 3,0 \cdot 10^{-10}$	STM	[25]
O/Pt(100)	580 - 640	144,7	1	$\approx 5,9 \cdot 10^{-12}$	FEM	[24]
O/Pt(110)	600 - 670	$125,4 \pm 16,4$	$2 \cdot 10^{+3 \pm 1}$	$\approx 3,7 \cdot 10^{-7}$	PEEM	[26]
O/Pt <sub>polykr.</sub>	298 - 413	$21 \pm 2$	$0,4 \pm 0,2$	$\approx 9,4 \cdot 10^{-3}$	TDS	[27]
O/Pt(110)	600 - 670	155	$2,9 \cdot 10^{+3}$	$\approx 2,7 \cdot 10^{-9}$	PEEM	[26]

**Tab. 6.1:** Sauerstoffdiffusion auf Platin. Angegeben sind das System, der Temperaturbereich, die Aktivierungsenergie für die Diffusion  $E_A$  und der präexponentielle Faktor  $D_0$ . Aus diesen Daten ist gemäß der Beziehung  $D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$  der Diffusionskoeffizient  $D$  für eine Temperatur von  $T = 673 \text{ K}$  berechnet worden. Zusätzlich ist jeweils die experimentelle Methode angegeben, nach der der Diffusionskoeffizient bestimmt worden ist.

bilden die Experimente von Kislyuk et al. (vgl. hierzu aber die Fußnote auf Seite 131). Zum anderen ist die Diffusion vom Bedeckungsgrad abhängig (s. u.). Außerdem liegen in beiden Fällen (polykristalline bzw. mikrostrukturierte Elektrode) keine definierten Platinoberflächen vor.

In Tab. 6.1 sind diverse Literaturdaten für die Oberflächendiffusion von adsorbiertem Sauerstoff auf verschiedenen Pt-Oberflächen zusammengestellt.

Eine umfangreiche PEEM-Untersuchung der Oberflächendiffusion von Sauerstoff auf Pt(110) in einem Temperaturbereich von 320 °C bis 400 °C wurde von H. H. Rotermund vorgenommen [10]; die Daten sind in Abb. 6.16 im Detail wiedergegeben, da sowohl die Methode (PEEM) als auch der Temperaturbereich mit den eigenen Experimenten übereinstimmen. Es fällt auf, dass - wie schon oben angedeutet - der Diffusionskoeffizient deutlich vom Bedeckungsgrad der Pt-Oberfläche abhängt. Nehmen wir für die folgenden Betrachtungen einen Bedeckungsgrad von  $\vartheta \approx 0,4$  an.



**Abb. 6.16:** Arrhenius-Darstellung des Oberflächendiffusionskoeffizienten für Sauerstoff auf Pt(110) für die Bedeckungsgrade  $\vartheta = 0,2$ ;  $\vartheta = 0,4$  und  $\vartheta = 0,6$ ; Daten sind Ref. [10] entnommen.

System	Diffusionszeit		Ref.
	$\sqrt{\langle r^2 \rangle}$ [nm] für $t = 1$ s	für $\sqrt{\langle r^2 \rangle} = 10$ nm $t$ [s]	
O/Pt(111)	$1,02 \cdot 10^3$	$9,6 \cdot 10^{-6}$	[24]
O/Pt(111)	$0,35 \cdot 10^3$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	[25]
O/Pt(100)	$0,05 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	[24]
O/Pt(100)	$12,25 \cdot 10^3$	$6,8 \cdot 10^{-7}$	[26]
O/Pt <sub>polykr.</sub>	$1949 \cdot 10^3$	$2,7 \cdot 10^{-11}$	[27]
O/Pt(110)	$1,05 \cdot 10^3$	$9,3 \cdot 10^{-5}$	[10]

**Tab. 6.2:** Wurzel des mittleren Verschiebungsquadrats  $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$  [nm] für  $t = 1$  s und Diffusionszeiten  $t$  [s] für eine Strecke von  $r = 10$  nm für Sauerstoff auf Platin.

Nimmt man eine mittlere Korngröße von  $\approx 10$  nm an (wie sie der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme der mikrostrukturierten Elektrode entnommen werden kann), ergeben sich gemäß Gl. 6.18 Diffusionszeiten von ca.  $2,7 \cdot 10^{-11}$  s bis etwa  $4,2 \cdot 10^{-2}$  s (vgl. Tab. 6.2, hier sind auch die mittleren Verschiebungsquadrate für  $t = 1$  s angegeben). Bei der Berechnung dieser Zeiten muss berücksichtigt werden, dass die Geschwindigkeit der Ausbreitung mit der Zeit abnimmt. Die Zeiten gelten also nur für den unmittelbaren Start des Experiments.

Man erkennt sofort die starke Streuung dieser Werte, die die Diskussion erschwert. Bei der zeitlichen (25 ms) und örtlichen Auflösung (ca. 5  $\mu\text{m}$ ) des in den eigenen Experimenten verwendeten PEEMs ist aber eindeutig nicht möglich, im Fall der polykristallinen und mikrostrukturierten Elektrode Diffusionsfronten zu sehen. Die Gründe hierfür liegen in der schon angesprochenen Porosität der beiden untersuchten Elektrodentypen.

Die bedingte Anwendbarkeit der angegebenen Literaturwerte wurde bereits angedeutet; hier ist insbesondere noch einmal auf die starke Streuung dieser



Werte, die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Orientierung der Platinoberfläche und den Einfluss der experimentellen Methode, mit der die Diffusionskoeffizienten bestimmt worden sind (die per FEM und STM bestimmten Werte für  $D_O$  sind durchweg deutlich kleiner) hinzuweisen. Außerdem muss natürlich die starke Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Temperatur berücksichtigt werden; einige Untersuchungen wurden bei deutlich niedrigerer Temperatur durchgeführt als die hier beschriebenen. Die Berechnung der Diffusionskoeffizienten in Tab. 6.1 wurde jedoch immer für  $T = 673$  K durchgeführt. Der Bedeckungsgrad, dessen Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten bereits genannt wurde, wurde in den eigenen Experimenten nicht bestimmt; auch hier wird ein Vergleich mit den Literaturwerten also erschwert.

Für die Pt-Elektrode, die mittels gepulster Laserdeposition aufgebracht wurde, konnten Oberflächen-Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff bestimmt werden. Diese Auswertung und der Vergleich mit den Literaturdaten erfolgen in Kap. 6.7.2.

Für polykristalline Oberflächen liegt nur eine Untersuchung in der Literatur vor, die zudem mit einer gänzlich anderen experimentellen Methode durchgeführt wurde<sup>2</sup>. Zieht man zumindest einen qualitativen Vergleich der aus dieser Studie erhaltenen Werte mit allen anderen, so zeigt sich eine drastische

---

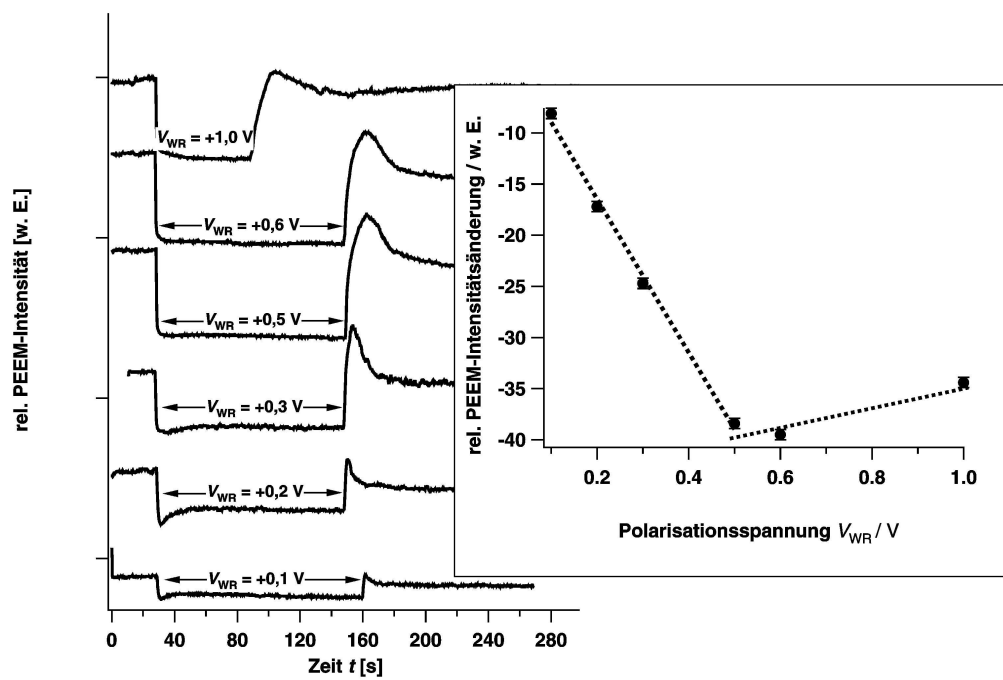
<sup>2</sup>Der Grund für den um nahezu zehn Größenordnungen abweichenden Wert der Referenz [27] ist unklar, aber vielleicht in der Methode begründet: Eine Platinfolie wird in mehrere Areale unterteilt, die separat beheizt werden können. Nachdem durch Thermodesorption ein Areal vollständig, wie die Autoren annehmen, von adsorbiertem Sauerstoff befreit worden ist, kann eine erneute Bedeckung nur durch Sauerstoff-Diffusion aus einem benachbarten Areal realisiert werden. Hierbei muss sicher gestellt sein, dass sich keine signifikanten Mengen Sauerstoff in der Gasphase befinden. Außerdem muss gewährleistet sein, dass beide Pt-Areale thermisch vollständig voneinander getrennt sind. Nach einer Kalibrierungsmessung kann mit Hilfe zeitabhängiger Messungen der Adsorbatkonzentration der Diffusionskoeffizient  $D$  bestimmt werden (gemäß  $c = c_0 \cdot [1 - \exp(-2D\xi t)]$  als Lösung des 1. Fickschen Gesetzes;  $c$  bzw.  $c_0$  bezeichnen die momentane bzw. anfängliche Oberflächenkonzentration,  $\xi$  ist eine Geometrie-Konstante und  $t$  die Zeit).

Erhöhung des Diffusionskoeffizienten und des mittleren Verschiebungsquadrates, so dass es verständlich erscheint, dass bei den untersuchten und – was die Oberflächenstrukturen angeht – nicht näher charakterisierbaren Systemen keine Diffusionsfronten beobachtet werden konnten.

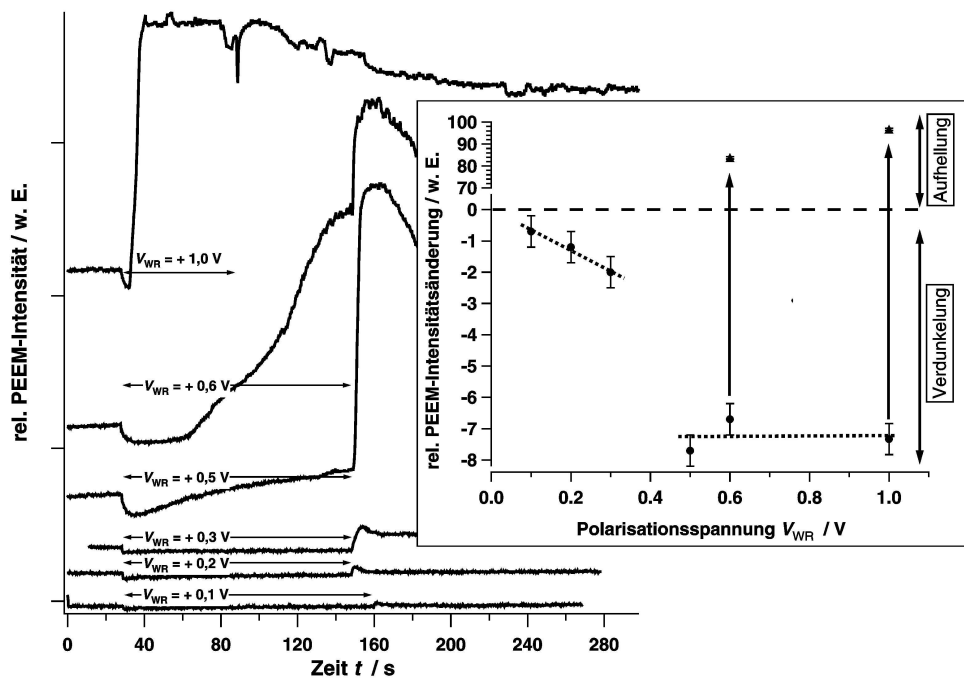
Die Abb. 6.17, 6.18, 6.20 und 6.21 zeigen die relativen PEEM-Intensitätsänderungen bei einem anodischen Polarisationsexperiment. Betrachten wir zunächst die Platinelektrode selbst (Abb. 6.17), deren Intensitätsänderung hierbei in einem  $50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$  großen Bereich, der ca.  $150\text{ }\mu\text{m}$  von der Dreiphasengrenze entfernt innerhalb der Platinelektrode liegt, integrativ ermittelt wird.

Mit Anlegen des Potentials verringert sich innerhalb einer Zeitspanne von weniger als einer Sekunde die Intensität schlagartig. Die relative Intensität nimmt hierbei in einem Bereich von  $V_{\text{WR}} = + 0,1\text{ V}$  bis  $V_{\text{WR}} = + 0,5\text{ V}$  zunächst linear ab; bei einer weiteren Erhöhung der Pumpspannung bleibt das Maß der Verdunkelung annähernd konstant (vgl. rechte Grafik in Abb. 6.17). Übertragen auf das mikroskopische Bild bedeutet dies, dass bei einer Pumpspannung von ca.  $V_{\text{WR}} = + 0,5\text{ V}$  die höchstmögliche stationäre Bedeckung der Oberfläche mit Sauerstoff erreicht wird. Bei höheren Spannungen wird zwar eine größere Menge an Sauerstoff an die Dreiphasengrenze transportiert, er verbleibt aber nicht auf der Oberfläche, sondern desorbiert in die Gasphase.

Insbesondere die letzte Messung (bei einer Spannung von  $V_{\text{WR}} = + 1,0\text{ V}$ ) ist aber nur bedingt auswertbar, da es während der Polarisation zu einer Veränderung an der Referenzelektrode kommt, was im Folgenden diskutiert werden soll.



**Abb. 6.17:** Relative PEEM-Intensitätsänderung der Pt-Elektrode in Abhängigkeit der Zeit  $t$  (links) bzw. der angelegten Polarisationsspannung  $V_{WR}$  (rechts),  $T = 400$  °C.



**Abb. 6.18:** Relative PEEM-Intensitätsänderung des YSZ in Abhängigkeit der Zeit  $t$  (links) bzw. der angelegten Polarisationsspannung  $V_{WR}$  (rechts),  $T = 400$  °C. Blau eingezeichnet sind die Intensitätswerte, die bei Abschalten der Spannung gemessen wurden.

Abb. 6.18 zeigt die Intensitätsänderung des Festelektrolyten bei unterschiedlichen Spannungen. Im Bereich  $V_{WR} = +0,1$  V bis  $V_{WR} = +0,3$  V kommt es zu einer Verdunkelung des Festelektrolyten, die Intensitätsänderungen sind aber recht gering. Ab einer Polarisationsspannung von  $V_{WR} = +0,5$  V beobachtet man zunächst eine Verdunkelung, wenn die Spannung angelegt wird. Nach einigen Sekunden aber hellt sich das YSZ auf, bei  $V_{WR} = +0,6$  V und  $V_{WR} = +1,0$  V sogar erheblich über das Ausgangsniveau. Zu diesem Zeitpunkt wird also kein Sauerstoff mehr in Richtung der Arbeitselektrode gepumpt, d. h. der Wert der anliegenden Spannung muss sich geändert haben. Der Grund für diese Änderung liegt wahrscheinlich im nicht konstanten Potential der Referenzelektrode. Der experimentelle Aufbau bedingt, dass die Referenzelektrode der gleichen (UHV-) Gasatmosphäre ausgesetzt ist wie die Arbeitselektrode selbst (im Fall der hier diskutierten Experimente lag der Gasdruck bei  $p_{O_2} \approx 10^{-9}$  mbar).

Abb. 6.19 veranschaulicht die Potentialverläufe. Die Potentialsprünge  $\Delta\varphi^0$  an den Phasengrenzen sind in ihrer Größe charakteristisch für das betrachtete System (in diesem Fall Pt/YSZ); sie sind daher - im unbelasteten Fall ( $I = 0$  A) an allen Phasengrenzen gleich groß. Wird eine Spannung zwischen Referenz- und Arbeitselektrode angelegt, so dass die Arbeitselektrode positiv polarisiert wird, und fließt mithin zwischen Gegen- und Arbeitselektrode ein Strom, kommt es zur Reduktion des Festelektrolyten YSZ, wenn die Sauerstoffaktivität über der Referenzelektrode nicht hinreichend hoch ist. Dadurch ändert sich der Potentialsprung an der Phasengrenze von  $\Delta\varphi^0$  auf  $\Delta\varphi^{0'}$ , woraus eine Änderung des durch den Festelektrolyten fließenden Stroms resultiert.

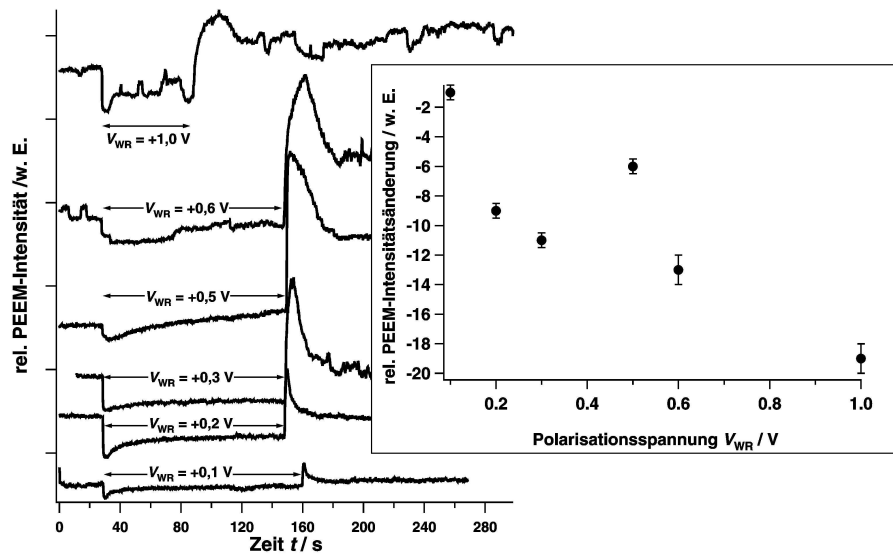
Eine Schwärzung des Festelektrolyten an der Referenzelektrode tritt immer dann auf, wenn nicht in ausreichendem Maß Sauerstoff zum Einbau in das Gitter zur



Verfügung steht. Dies ist zum einen der Fall (wie oben schon angedeutet), wenn die Referenzelektrode selbst undurchlässig für Sauerstoff ist und damit blockierend für den Sauerstoffeinbau wirkt. Zum anderen tritt dieser Fall ein, wenn in der umgebenden Gasatmosphäre nicht genügend Sauerstoff zur Verfügung steht. Da die vorliegenden Experimente unter Ultrahochvakuum-Bedingungen durchgeführt wurden, ist davon auszugehen, dass die beschriebene Veränderung des angelegten Potentials durch die Schwärzung des Elektrolytmaterials regelmäßig auftritt, wenn eine hinreichend hohe Spannung eine hinreichend lange Zeit angelegt wird.

Abb. 6.20 schließlich zeigt die PEEM-Intensitätsänderung in Abhängigkeit der Zeit und der angelegten Polarisationsspannung direkt an der Dreiphasengrenze. In diesem Fall ergibt sich kein einheitliches Bild, da offenbar sowohl der Festelektrolyt als auch die Platinelektrode einen Beitrag zur Intensitätsänderung liefern. Qualitativ zeigt sich zwar eine Zunahme der relativen PEEM-Intensitätsabnahme, doch zum einen zeigt sich ab einer Spannung von  $V_{WR} = + 0,5 \text{ V}$  wieder der oben beschriebene Einfluss des nicht konstanten Potentials der Referenzelektrode, zum anderen wird die Auswertung (insbesondere bei der höchsten Polarisationsspannung von  $V_{WR} = + 1,0 \text{ V}$ ) durch ein starkes Rauschen des Signals erschwert und ist daher mit einem großen Fehler behaftet.

Vergleicht man schließlich die Intensitätsänderungen der Platinelektrode, des Festelektrolyten und der Dreiphasengrenze bei einer bestimmten Polarisationsspannung miteinander, ergibt sich das in Abb. 6.21 gezeigte Bild (für eine Spannung von  $V_{WR} = + 0,2 \text{ V}$ ). Die Verdunkelung ist im Fall der Elektrode selbst am größten, der Festelektrolyt und der Bereich der Dreiphasengrenze verdunkeln sich in etwa um denselben Betrag. An diesem Vergleich wird noch

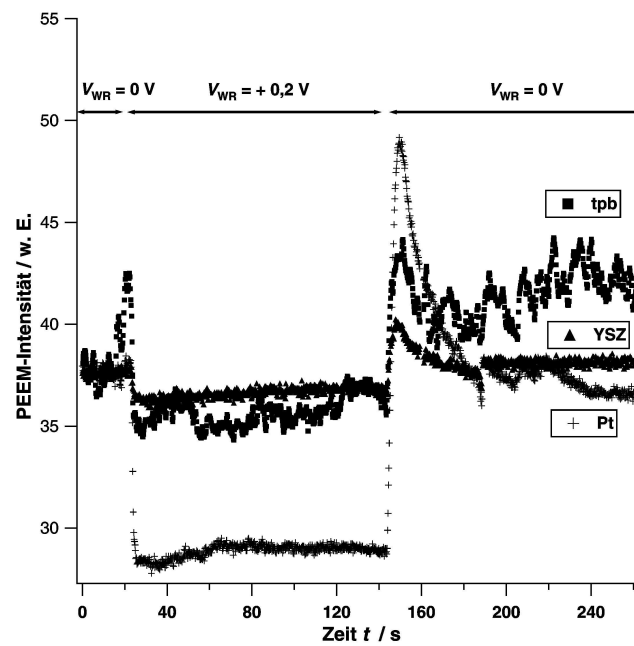


**Abb. 6.20:** Relative PEEM-Intensitätsänderung direkt an der Dreiphasengrenze Pt/YSZ/Gasatmosphäre bei unterschiedlicher anodischer Polarisation in Abhängigkeit der Zeit  $t$ ,  $T = 400\text{ °C}$ .

einmal deutlich, dass der Bereich der Dreiphasengrenze tatsächlich das Mittel zwischen Elektrode und Festelektrolyt darstellt und kein originäres Verhalten zeigt.

Beim Abschalten der Spannung kommt es in allen drei Fällen zu einer kurzzeitigen Aufhellung über das Ausgangsniveau hinaus. Dieser Effekt liegt in der Messtechnik des Potentiostaten bzw. dessen potentiostatischer Regelung begründet: Bei einem „schlagartigen“ Abschalten der Spannung lässt der Potentiostat einen zu demjenigen Strom, der während der Polarisation mit  $V_{WR} = +0,2\text{ V}$  geflossen ist, entgegengesetzten fließen, so dass die Arbeitselektrode für kurze Zeit kathodisch gegenüber der Referenzelektrode polarisiert ist, bis schließlich ein Potential von  $V_{WR} = 0\text{ V}$  eingeregelt ist.





**Abb. 6.21:** Vergleich der relativen PEEM-Intensitätsänderungen auf der Pt-Elektroden, dem Festelektrolyten und an der Dreiphasengrenze Pt/YSZ/Gasatmosphäre (tpb) bei einer anodischen Polarisation von  $V_{WR} = +0,2\text{ V}$ .

### Kathodische Polarisation

Im Fall einer kathodischen Polarisation der Arbeitselektrode zeigen sich Veränderungen am Festelektrolyten YSZ: Sowohl beim poly- als auch beim einkristallinen Material breitet sich – beginnend an der Dreiphasengrenze – eine helle Zone aus, die am Ende des Experiments die gesamte Oberfläche des Festelektrolyten bedeckt (vgl. Abb. 6.9 bzw. 6.11).

In Abschnitt 6.4 wurden Intensitätsänderungen im Fall von Metalloberflächen auf Änderungen der Austrittsarbeit zurückgeführt, die durch die Adsorption von Gasen und der damit verbundenen Ausbildung von Oberflächendipolen (z. B. wird die Austrittsarbeit durch die Adsorption von Sauerstoff vermindert) bzw. durch die Änderung der Oberflächenstruktur (verschiedene kristallographische Orientierungen, z. B. gilt  $\Phi(\text{Ag}(110)) < \Phi(\text{Ag}(100)) < \Phi(\text{Ag}(111))$  [28]) verursacht werden können. In beiden Fällen wird also der Oberflächendipol  $F\chi$  geändert. Die helle Zone, die beim Polarisationsexperiment auf dem YSZ beobachtet wird, lässt sich somit als Fläche verminderter Austrittsarbeit  $\Phi$  interpretieren.

Im Gegensatz zu Metallen, deren Elektronenkonzentration (bzw. chemisches Potential der Elektronen  $\mu_{e^-}$ ) als konstant angesehen werden kann, kann eine Änderung der Austrittsarbeit im Fall von Festelektrolyten auch durch eine Änderung der Elektronenkonzentration verursacht werden, d. h. durch eine Veränderung des chemischen Potentials der Elektronen  $\mu_{e^-}$  (neben der Ausbildung von Oberflächendipolen durch adsorbierte Gase – analog zu Metalloberflächen). Tab. 6.3 fasst die Interpretation der PEEM-Bilder von Metallen und Festelektrolyten zusammen.

Helle Bereiche		Dunkle Bereiche	
Hohe Ausbeute an Photoelektronen		Geringe Ausbeute an Photoelektronen	
↓		↓	
Niedrige Austrittsarbeit		Hohe Austrittsarbeit	
Metalle	Festelektrolyten	Metalle	Festelektrolyte
Sauerstoff-freie Oberfläche	Hohe Elektronen-Konzentration	Sauerstoff-bedeckte Oberfläche	Niedrige Elektronen-Konzentration

**Tab. 6.3:** Interpretation von PEEM-Bildern im Fall von Metallen bzw. Festelektrolyten.

Eine solche Änderung von  $\mu_{e^-}$  tritt bei ionischen Festkörpern bei einer Änderung der Zusammensetzung, genauer gesagt der Stöchiometrie, ein.

Die Austrittsarbeit kann in einem solchen Fall als Messgröße interpretiert werden, die Informationen über die Defektchemie an der Oberfläche liefert. Hierzu hat Nowotny Arbeiten an verschiedenen Systemen durchgeführt [30, 31]. Im System Eisen-Sauerstoff ergibt sich hierbei eine nahezu lineare Abhängigkeit der Austrittsarbeit  $\Phi$  vom Logarithmus des Sauerstoffpartialdrucks  $\log p_{O_2}$  für die Phasen  $\alpha$ -Fe,  $Fe_{1-\delta}O$  und  $Fe_3O_4$  bei  $T \approx 750$  °C. Bei polykristallinem YSZ steigt die Austrittsarbeit  $\Phi$  ebenfalls mit der Änderung des Sauerstoffpartialdrucks, wobei die Abhängigkeit durch den Ausdruck

$$-\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial \ln p_{O_2}} = \frac{1}{n} \cdot kT \quad (6.19)$$

beschrieben wird. Der Parameter  $n$  (die Steigung in entsprechenden  $\Delta \Phi - \ln p_{O_2}$ -Auftragungen) variiert je nach Defektstruktur in den oberflächennahen Kristallebenen. Für YSZ, dessen Defektstruktur die Neutralitätsbedingung

$$[V_{O}^{\bullet\bullet}] = \frac{1}{2} [Y'_{Zr}] \quad (6.20)$$

erfüllt, ergibt sich  $\frac{1}{n} = \frac{1}{4}$  [31, 32] (vgl. auch Kap. 2.1).

Bei einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolyten lässt sich das chemische Potential der neutralen Komponente Sauerstoff als Summe der chemischen Potentiale der Elektronen und der Sauerstoffionen formulieren:

$$\mu_{\text{O}}(\text{YSZ}) = \mu_{\text{O}^{2-}}(\text{YSZ}) - 2\mu_{\text{e}^-}(\text{YSZ}) \quad (6.21)$$

Die Konzentration der Oxidionen im Festelektrolyten kann bei kleinen Abweichungen von der Stöchiometrie als nahezu konstant betrachtet werden, damit gilt:

$$\Delta\mu_{\text{O}^{2-}} \approx RT\Delta \ln c_{\text{O}^{2-}} \approx 0 \quad (6.22)$$

Eine Änderung des chemischen Potentials des Sauerstoffs ist also linear verknüpft mit einer Änderung des chemischen Potentials der Elektronen:

$$\Delta\mu_{\text{O}}(\text{YSZ}) \approx -2\Delta\mu_{\text{e}^-}(\text{YSZ}) \quad (6.23)$$

Nehmen wir an, dass die Oberflächenregion in der Nähe der Dreiphasengrenze schnell auf ein angelegtes Potential reagiert und lokales Gleichgewicht herrscht, dann führt eine Potentialänderung  $\Delta V_{\text{WR}}$  der Arbeitselektrode direkt zu einer Änderung des chemischen Potentials der Komponente Sauerstoff an der Dreiphasengrenze ( $\Delta\mu_{\text{O}}(\text{tpb})$ ) und damit zu einer Änderung des chemischen Potentials der Elektronen im Festelektrolyten ( $\Delta\mu_{\text{e}^-}(\text{YSZ})$ ).

$$2F\Delta V_{\text{WR}} = 2F\Delta\eta = \Delta\mu_{\text{O}}(\text{AE}, \text{tpb}) = \Delta\mu_{\text{O}}(\text{YSZ}, \text{tpb}) \quad (6.24)$$

$$2F\Delta V_{\text{WR}} = -2\Delta\mu_{\text{e}^-}(\text{YSZ}, \text{tpb}) \quad (6.25)$$

Bei einer anodischen Polarisierung der Arbeitselektrode ( $\Delta V_{\text{WR}} > 0$ ) sollte sich die Konzentration der Elektronen im Festelektrolyten verringern ( $\Delta \mu_{e^-} < 0$ ), bei kathodischer Polarisierung ( $\Delta V_{\text{WR}} < 0$ ) entsprechend erhöhen ( $\Delta \mu_{e^-} > 0$ ), d. h. in diesem Fall sollte der Festelektrolyt reduziert werden.

Die Austrittsarbeit des Festelektrolyten ist definiert als

$$\Delta \Phi(\text{YSZ}) = -\Delta \mu_{e^-}(\text{YSZ}) + F \Delta \chi(\text{YSZ}) \approx F \Delta V_{\text{WR}} \quad (6.26)$$

Das Oberflächenpotential  $\chi$  sollte sich bei elektrochemischer Polarisierung, d. h. einer Änderung der Elektronenkonzentration im Festelektrolyten, in erster Näherung kaum ändern ( $\Delta \chi(\text{YSZ}) \approx 0$ ). Daher ergibt sich *im Fall eines ionenleitenden Festelektrolyten* eine 1 : 1-Beziehung zwischen dem angelegten Potential  $\Delta V_{\text{WR}}$  und der Änderung der Austrittsarbeit  $\Delta \Phi$  (vgl. Gl. 6.26). Hierzu ist noch anzumerken, dass im Fall der PEEM-Untersuchungen ohnehin nur eine qualitative Änderung der Austrittsarbeit detektiert werden kann; eine quantitative Auswertung der Austrittsarbeitsänderungen (im Sinn von Absolutwerten) ist bei dieser Methode nicht möglich.

Aus diesen thermodynamischen Überlegungen heraus lässt sich somit schließen, dass es sich bei der hellen Zone um (vollständig oder teilweise) reduziertes YSZ handelt, dessen Elektronenkonzentration durch das angelegte kathodische Potential erhöht wird. Es werden offenbar besetzte elektronische Zustände in der Bandlücke des YSZ generiert, so dass die Ausbeute der Photoelektronen erhöht wird; somit tritt im PEEM-Bild eine Aufhellung ein. Dass diese Aufhellung auch über der Platinelektrode auftritt, deren Austrittsarbeit sich während der kathodischen Polarisierung nicht ändern sollte, stärkt die Argumentation. Da die mikrostrukturierten Platinschichten sehr dünn (50 nm) und nanoporös sind und die Elektrodenoberfläche vor Beginn des Experiments nahezu sauerstofffrei

ist<sup>3</sup>, können die im YSZ angeregten Elektronen die Probenoberfläche verlassen, wodurch auch der Bereich der Platinelektrode hell erscheint.

Eine chemische (d.h. element- und oxidationszustandsspezifische) Analyse ist erst mit Hilfe der Raster-Photoelektronen-Spektroskopie (SPEM) möglich (vgl. Kap. 7.3.1). Dort wird auch eine weiter gehende Analyse der Frontentstehung und -ausbreitung vorgenommen.

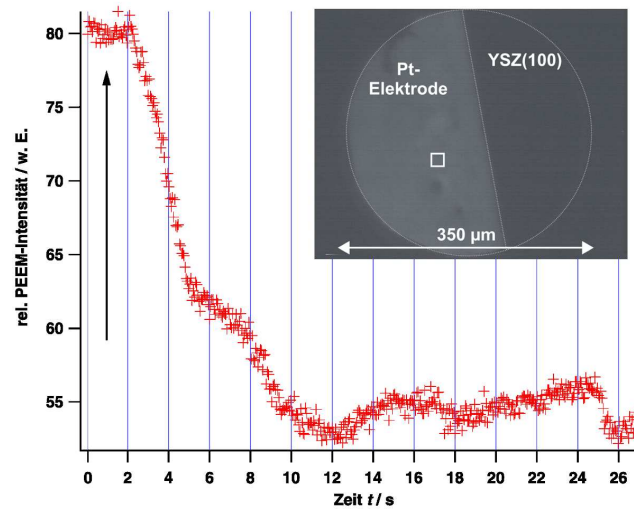
### 6.7.2 Mittels gepulster Laserdeposition aufgebrachte Elektrode

Die im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Ergebnisse zur anodischen Polarisierung der mikrostrukturierten und porösen Elektrode konnten nicht abschließend klären, *wo* der elektrochemisch „gepumpte“ Sauerstoff an die Oberfläche tritt und *wie* seine räumliche Verteilung erfolgt. Als Erklärung wurde in beiden Fällen die Porosität der Platinelektrode gegeben, die in Zusammenhang mit den zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden keine hinreichende Ortsauflösung erlaubt.

Die gepulste Laserdeposition (PLD) bietet die Möglichkeit, epitaktische Filme auf ein Substrat aufwachsen zu lassen, indem ein Targetmaterial (in diesem Fall Platin) durch einen gepulsten Laserstrahl schlagartig verdampft wird und auf einem Substrat (hier: YSZ(111)) abgeschieden wird. Daher wurde diese Methode gewählt, um dichte und kristallographisch orientierte Platinschichten herzustellen. Abb. 6.12 zeigt eine mit dieser Methode erhaltene Platinelektrode. Die Platin-Kristallite zeigen eine um 30° gegen die Flächennormale des darunter liegenden YSZ(111) verkippte Orientierung.

---

<sup>3</sup>nachgewiesen durch die entsprechenden O 1s-Spektren



**Abb. 6.22:** Relative PEEM-Intensitätsänderung auf der dichten, via PLD präparierten Pt-Elektrode in Abhängigkeit der Zeit  $t$ . Der Pfeil markiert den Zeitpunkt, zu dem die Polarisationsspannung von  $V_{WR} = +0,2$  V angelegt wird. Der Ort der Intensitätsanalyse ist auf dem PEEM-Bild (oben rechts) durch ein weißes Quadrat markiert, zusätzlich sind hier der Bildausschnitt und die Lage der Grenze zwischen Pt und YSZ als gestrichelte Linien eingezeichnet.

Die PEEM-Experimente (vgl. Abb. 6.13) zeigen tatsächlich ein Verhalten der Elektrode, das sich von demjenigen der mikrostrukturierten bzw. porösen Elektrode unterscheidet. Bei Anlegen einer anodischen Spannung verdunkelt sich die Elektrodenoberfläche von der Dreiphasengrenze startend in Form einer Front. An dieser Stelle zeigen die Experimente also erstmals, dass der elektrochemisch generierte Sauerstoff an der Dreiphasengrenze entsteht und sich dann diffusiv auf die Elektrodenoberfläche hin ausbreitet.

Die PEEM-Intensitätsanalyse dieses Experiments ist in Abb. 6.22 gezeigt. Zum Zeitpunkt  $t = 1$  s wird eine Polarisationsspannung von  $V_{WR} = +0,2$  V angelegt. Nach einer Sekunde (zum Zeitpunkt  $t = 2$  s) beginnt zunächst eine Verdunkelung der Pt-Elektrode um ca. 22 % innerhalb von ca. 2,5 s. Anschließend tritt eine weitere Intensitätsabnahme um ca. 16 % ein. Der dann erreichte Helligkeitsgrad

Phase	Diffusionszeit $t$ / s	Diffusionsstrecke $r$ / $\mu\text{m}$	Diffusionskoeffizient $D_{\text{O}}$ / $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
1	1,1	160	$5,8 \cdot 10^{-5}$
2	3,6	160	$1,8 \cdot 10^{-5}$

**Tab. 6.4:** Aus PEEM-Experimenten ermittelte Oberflächen-Diffusionskoeffizienten der dichten PLD-Pt-Elektrode. Mit Phase 1 und 2 sind die beiden aus Abb. 6.22 ermittelten Verdunklungsschritte bezeichnet.

bleibt bis zum Ende des Experiments annähernd konstant.

Der Grund für diese „zweistufige“ Intensitätsabnahme, die auch auf den PEEM-Bildern (Abb. 6.13) zu sehen ist, ist unklar. Ob es sich hierbei um zwei unterschiedliche Oberflächenspezies des elektrochemisch gepumpten Sauerstoffs, die einen unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten aufweisen, handelt, kann aufgrund dieser Experimente nicht entschieden werden.

Der zur Intensitätsanalyse ausgewählte Bereich ist ungefähr  $160 \mu\text{m}$  von der Grenze Pt/YSZ entfernt. Geht man davon aus, dass beide Verdunkelungsschritte durch die diffusive Verbreitung einer Sauerstoff-Oberflächenspezies verursacht werden, lassen sich mit Hilfe von Gl. 6.17 die zugehörigen Diffusionskoeffizienten errechnen. In Tab. 6.4 sind die Daten zusammengestellt. Man erkennt, dass die in diesem Experiment ermittelten Diffusionskoeffizienten um etwa vier bis sieben Größenordnungen über denen mit Hilfe von FEM und STM ermittelten Literaturdaten liegen (vgl. Tab. 6.1).

Die aus PEEM-Untersuchungen ermittelten Literaturdaten [10, 26] liegen um zwei bis vier Größenordnungen unter dem hier ermittelten Diffusionskoeffizienten. Der Ref. [27] entnommene Wert von  $D_{\text{O}} = 3,3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$  weicht um eine Größenordnung ab.



Aufgrund dieser stark differierenden Literaturwerte ist die Diskussion möglicher Ursachen dieser Diskrepanz schwierig. Die starke Abweichung von den mittels STM und FEM ermittelten Werten mag in der unterschiedlichen Methode begründet sein. Die beiden PEEM-Untersuchungen liefern zwar ebenfalls etwas niedrigere Diffusionskoeffizienten, beide wurden aber an einkristallinen Pt(110)-Oberflächen durchgeführt, einer Oberfläche, die sich topographisch deutlich von der in den eigenen Experimenten vorliegenden (polykristalline Struktur, aufgebaut aus einzelnen orientierten Kristalliten) unterscheidet.

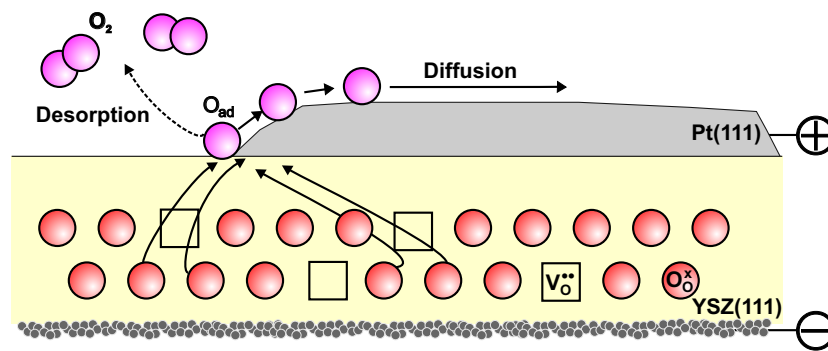
Ein weiterer Unsicherheitsfaktor wird durch die Bedeckungsgradabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten eingebracht. Im betrachteten System O/Pt sinkt der Diffusionskoeffizient  $D$  mit steigendem Bedeckungsgrad  $\vartheta$ . Da dieser bei den vorliegenden Experimenten nicht bekannt ist (eine unbekannte Menge an Sauerstoff desorbiert sofort nach dem Freiwerden an der Dreiphasengrenze in die Gasphase), kann die Abweichung von den Literaturwerten an dieser Stelle nicht weitergehend bewertet werden.

In Analogie zu Abb. 6.15 soll abschließend noch kurz das mechanistische Bild des Sauerstoffaustritts an der Dreiphasengrenze einer ansonsten ideal dichten Elektrode diskutiert werden, die schematisch in Abb. 6.23 gezeigt ist.

Hierbei ist die Dreiphasengrenze durch die Herstellung exakt vorgegeben, und die Pt-Arbeits Elektrode selbst ist für Sauerstoff undurchlässig, da sie im Idealfall einkristallin vorliegt und der Sauerstofftransport durch das Volumen vernachlässigt werden kann.<sup>4</sup> Der Sauerstoff tritt also nur an der durch die

---

<sup>4</sup>Die Löslichkeit von Sauerstoff in reinem Platin liegt im Temperaturbereich von 1708 K bis 1777 K nach Ref. [29] bei  $c_{\text{O}} = (0,2 \pm 0,1) \cdot 10^{12} \cdot \exp - \frac{-(117 \pm 34) \text{ kJ/mol}}{RT}$  Gew.-%. Bei 1723 K und einem Sauerstoffdruck von 1 atm beträgt danach die Löslichkeit nur 19 ppm.



**Abb. 6.23:** Schema des Sauerstoffdurchtritts im Fall einer dichten, mittels PLD aufgetragenen Arbeitselektrode. Die Oxidionen treten an der Dreiphasengrenze an die Oberfläche und verteilen sich diffusiv auf der Elektrodenoberfläche.

Präparation definierten Dreiphasengrenze an die Oberfläche und verteilt sich anschließend diffusiv auf der Oberfläche.

Bei einer theoretischen Behandlung dieses Diffusionsproblems ergeben sich einige Schwierigkeiten, die im Folgenden kurz angesprochen werden sollen. Eine abschließende theoretische Behandlung kann daher an dieser Stelle nicht erfolgen.

Liegt an der Arbeitselektrode ein konstantes Potential an, stellt sich an der Dreiphasengrenze eine konstante Sauerstoffaktivität ein, sofern das Potential der Referenzelektrode konstant gehalten wird. Setzt man eine konstante Desorptionsrate voraus, entspricht dies einer konstanten Sauerstoffkonzentration an der Dreiphasengrenze. Ausgehend von diesen Startbedingungen erfolgt nun die Oberflächendiffusion von atomarem Sauerstoff in den halbusendlichen Raum, d.h. auf die Platinelektrode. Hierbei müssen zwei Faktoren beachtet werden, die Einfluss auf den Bedeckungsgrad haben:

- die fortwährende Desorption von Sauerstoff in die Gasphase; daher ist eine genaue Angabe einer Rate  $p(I)$ , mit der an der Dreiphasengrenze entstehender Sauerstoff auf die Elektrode diffundiert, nicht möglich.  $p(I)$  wird

sicherlich kleiner sein, als der durch das Faradaysche Gesetz vorgegebene Wert  $\frac{I}{2F}$ ,

- die starke Abhängigkeit des Oberflächendiffusionskoeffizienten vom Bedeckungsgrad.

Ein Ansatz für die weiter gehende Betrachtung müsste also folgendermaßen lauten:

$$\frac{\partial \vartheta_O}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_O \frac{\partial \vartheta_O}{\partial x} \right) - k_{\text{Des}} \cdot \vartheta_O^2 + p(I) \quad (6.27)$$

Zusätzlich zum 2. Fickschen Gesetz wird ein Desorptionsterm eingeführt, dessen Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{Des}}$  unbekannt ist. Da die Anfangskonzentration  $c_0$  ebenso nicht bekannt ist, muss die Diskussion an dieser Stelle offen bleiben. Unter Vernachlässigung des Desorptionsterms und Annahme einer konstanten Rate  $q$  und entsprechender Geometrie ist eine analytische Lösung möglich (vgl. Kap. 3.2.2, S. 33).

## 6.8 Zusammenfassung

Abschließend ist festzustellen, dass die gepulste Laserdeposition einen experimentellen Weg bietet, um dichte Elektroden herzustellen, mit denen es möglich ist, im PEEM Diffusionsfronten von Sauerstoff auf Platin abzubilden. Eine chemische Identifizierung der diffundierenden Sauerstoffspezies kann die Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie nicht leisten; hierfür wurde in gesonderten Experimenten die XPS-Spektroskopie genutzt. Die aus PEEM-Experimenten ermittelbaren Diffusionskoeffizienten sind allerdings deutlich größer als in der Literatur bekannte. Eine abschließende Erklärung für diese Diskrepanz steht

bisher noch aus, ebenso wie eine theoretische Behandlung des Diffusionsproblems. Die dafür notwendigen Parameter (wie Oberflächenkonzentration und Desorptionsrate für das betrachtete System  $O_{ad}/Pt(111)$ ) sind bisher nicht bekannt.

Zuvor verwendete Platinelektroden zeigten aufgrund ihrer Porosität im Mikro- bzw. Nanometerbereich keine derartigen, über einige hundert Mikrometer verlaufenden Diffusionsfronten. Hier konnte für kleine Pumpspannungen ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen der Abnahme der PEEM-Intensität und der angelegten Polarisationsspannung ermittelt werden.

Bei allen verwendeten Elektrodentypen zeigt sich eine mehr oder weniger schlechte Langzeitstabilität. Da die Referenzelektrode nicht auf konstantem Sauerstoffpotential liegt, kommt es früher oder später zur Reduktion des Festelektrolyten selbst und damit zu einem elektronischen Kurzschluss der Gegen- mit der Referenz-, im äußersten Fall sogar mit der Arbeitselektrode. Wie im Literaturüberblick angedeutet, wird dieses Verhalten immer beobachtet, wenn ein derartiger Versuchsaufbau (Referenzelektrode nicht auf konstantem Sauerstoffpotential) verwendet wird.

## Literatur zu Kapitel 6

- [1] H. Bethge, H. Eggert, K. Herbold, *Über einige anwendungstechnische Erfahrungen mit einem Emissions-Mikroskop*, *Proc. 4th Intern. Conf. Electron Microscopy*, Berlin, **Vol. I** (1958) 217-222
- [2] H. Bethge, M. Klaua, *Photoelectron Emission Microscopy of Work Function Changes*, *Ultramicroscopy* **11** (1983) 207-214
- [3] W. Engel, *Entwicklung eines Emissionsmikroskops hoher Auflösung mit photoelektrischer, kinetischer und thermischer Elektronenauslösung*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1968
- [4] M. Kordesch, *Photoelectron Emission Microscopy and Related Techniques for In Situ Real-Time Surface Studies*, in: *In Situ Real-Time Characterization of Thin Films*, edited by O. Auciello and Alan R. Krauss, John Wiley & Sons, New York 2001, S. 217 ff.
- [5] M. Cardona, L. Ley, *Photoemission in Solids I (General Principles)*, Springer-Verlag, Berlin 1978
- [6] S. Günther, B. Kaulich, L. Gregoratti, M. Kiskinova, *Photoelectron Microscopy and Application in Surface and Materials Science*, *Progress in Surface Science* **70** (2002) 187-260

- 
- [7] G. F. Rempfer, O. H. Griffith, *The Resolution of Photoelectron Microscopes With UV, X-Ray, and Synchrotron Excitation Sources*, Ultramicroscopy **27** (1989) 272-300
- [8] W. Engel, M. E. Kordesch, H. H. Rotermund, S. Kubala, A. von Oertzen, *A UHV-compatible Photoelectron Emission Microscope For Applications in Surface Science*, Ultramicroscopy **36** (1991) 148-153
- [9] G. F. Rempfer, *Methods of Calculating Resolution in Electron Microscopy: Scherzer's Equation, Circles of Least Confusion and the Intensity Distribution Approach*, Ultramicroscopy **47** (1992) 241-255
- [10] H. H. Rotermund, *Investigation of Dynamic Processes in Adsorbed Layers by Photoemission Electron Microscopy (PEEM)*, Surf. Sci. **283** (1993) 87-100
- [11] S. A. Nepijko, N. N. Sedov, O. Schmidt, G. Schönhense, X. Bao, W. Huang, *Imaging of three dimensional objects in emission electron microscopy*, J. Microsc. **202(3)** (2000) 480-487
- [12] J. Poppe, *Experimentelle Untersuchungen der Elektrokatalyse an Pt/YSZ-Elektroden*, Diplomarbeit 1997, Universität Hannover
- [13] J. Poppe, A. Schaak, J. Janek, R. Imbihl, *Electrochemically Induced Surface Changes on Microstructured Pt Films on a Solid YSZ Electrolyte*, (a) Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **102(8)** (1998) 1019-1022 (b) Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **102(11)** (1998) 1718
- [14] R. Imbihl, J. Janek, *Spatially Resolved Measurements of Electrochemically Induced Spillover on Porous and Microstructured Pt/YSZ Catalysts*, Solid State Ionics **136-137** (2000) 699-705
- [15] M. H. Hebb, *Electrical Conductivity of Silver Sulfide*, J. Chem. Phys. **20 (1)** (1952) 185-190

- 
- [16] C. Wagner, *Galvanic Cells With Solid Electrolytes Involving Ionic and Electronic Conduction*, Proc. Int. Committee Electrochem. Thermodyn. Kinetics (C.I.T.C.E.) **7** (1955) 361-377
- [17] J. Janek, C. Korte, *Electrochemical blackening of yttria-stabilized zirconia - morphological instability of the moving reaction front*, Solid State Ionics **116** (1999) 181-195
- [18] M. Jacquin, M. Guillo, J. Millet, *Étude thermogravimétrique de l'électrolyse des zircons à conduction ionique*, C. R. Acad. Sc. (Paris) **264** (1967) 2101-2104
- [19] R. E. W. Casselton, J. S. Thorp, D. A. Wright, *Electrical Conduction and Blackening in Yttria-stabilized Zirconia*, Proc. Brit. Ceram. Soc. **19** (1970) 265-277
- [20] D. A. Wright, J. S. Thorp, A. Aypar, H. P. Buckley, *Optical Absorption in current-blackened yttria-stabilized zirconia*, J. Mater. Sci. **8** (1973) 876-882
- [21] M. Levy, J. Fouletier, M. Kleitz, *Model for the Electrical Conductivity of Reduced Stabilized Zirconia*, J. Electrochem. Soc. **135**(6) (1988) 1584-1589
- [22] D. Nagle, V. R. PaiVerneker, A. N. Petelin, G. Groff, *Optical Absorption of Electrolytically Colored Single Crystals of Yttria-Stabilized Zirconia*, Mat. Res. Bull. **24** (1989) 619-623
- [23] V. M. Orera, R. I. Merino, Y. Chen, R. Cases, P. J. Alonso, ????, 6th Europhys. Topical Conf.: Lattice Defects in Ionic Materials, Groningen 1990
- [24] R. Lewis, R. Gomer, *Adsorption of Oxygen on Platinum*, Surf. Sci. **12** (1968) 157-176

- 
- [25] J. Wintterlin, R. Schuster, G. Ertl, *Existence of a „Hot“ Atom Mechanism for the Dissociation of O<sub>2</sub> on Pt(111)*, Phys. Rev. Lett. **77**(1) (1996) 123-126
- [26] A. von Oertzen, H. H. Rotermund, S. Nettesheim, *Diffusion of carbon monoxide and oxygen on Pt(110): experiments performed with the PEEM*, Surf. Sci. Lett. **311** (1994) 322-330
- [27] M. U. Kislyuk, I. I. Tret'yakov, *Surface Migration of Oxygen on Polycrystalline Platinum*, Kinet. Catal. **22** (1982) 1010-1014; Originalartikel in russischer Sprache: Kinet. Katal. **22** (1981) 1287-1292
- [28] J. O'M. Bockris, S. U. M. Khan, *Surface Electrochemistry - A Molecular Level Approach*, Plenum Press New York 1993, S. 83-87
- [29] L. R. Velho, R. W. Bartlett, *Diffusivity and Solubility of Oxygen in Platinum and Pt-Ni Alloys*, Metall. Trans. **3** (1972) 65-72
- [30] J. Nowotny, I. Sikora, *Surface Electrical Properties of the Wustite Phase*, J. Electrochem. Soc. **125**(5) (1978) 781-786
- [31] J. Nowotny, *Interface Electrical Phenomena in ionic solids*, in: *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, Editor P. J. Gellings, Boca Raton 1997, 128-132
- [32] P. Odier, J. C. Riflet, J. P. Loup, in *Reactivity of Solids*, Editors J. Haber, K. Dyrek, J. Nowotny, Elsevier Amsterdam 1982, 458-466



## 7 Raster-Photoelektronen-Mikroskopie (SPEM)

Während die Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie (PEEM) zwar die lokal und zeitlich aufgelöste Untersuchung von elektronisch leitenden Oberflächen erlaubt, liefert sie keine Information über die chemische Natur der Oberfläche bzw. der auf der Oberfläche adsorbierten Teilchen. Mit Hilfe des PEEMs können lediglich relative Austrittsarbeitsänderungen detektiert werden.

Die Entwicklung hochenergetischer Teilchenbeschleuniger bietet seit einigen Jahren die Möglichkeit, sowohl hoch brillante als auch monochromatische Synchrotron-Strahlung für spektroskopische Untersuchungen zu nutzen. Am Speicherring *Elettra* in Trieste, Italien, steht ein leistungsfähiges Spektromikroskop zur Verfügung, das die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie unter *in situ*-Bedingungen mit einer hohen energetischen sowie lokalen Auflösung erlaubt.

Zu Beginn dieses Kapitels wird zunächst eine kurze Einführung in die Methode selbst gegeben, und die prinzipiellen Arbeitsmodi der „electron spectroscopy for chemical analysis“ (ESCA) werden vorgestellt. Der experimentelle Aufbau wurde bereits beschrieben (vgl. Kap. 4), daher schließt sich an die theoretischen Ausführungen ein Literaturüberblick an. Die Beschreibung der durchgeführten Experimente und die Diskussion schließen das Kapitel ab.

## 7.1 Grundlagen der XPS-Spektroskopie

### 7.1.1 Theorie der Photoemission

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie bietet die Möglichkeit, die chemische Zusammensetzung von Oberflächen quantitativ und qualitativ zu analysieren. Die Methode zeigt eine hohe Oberflächensensitivität (nur die ersten drei bis fünf Atomlagen einer Oberfläche tragen zum Signal bei) [1].

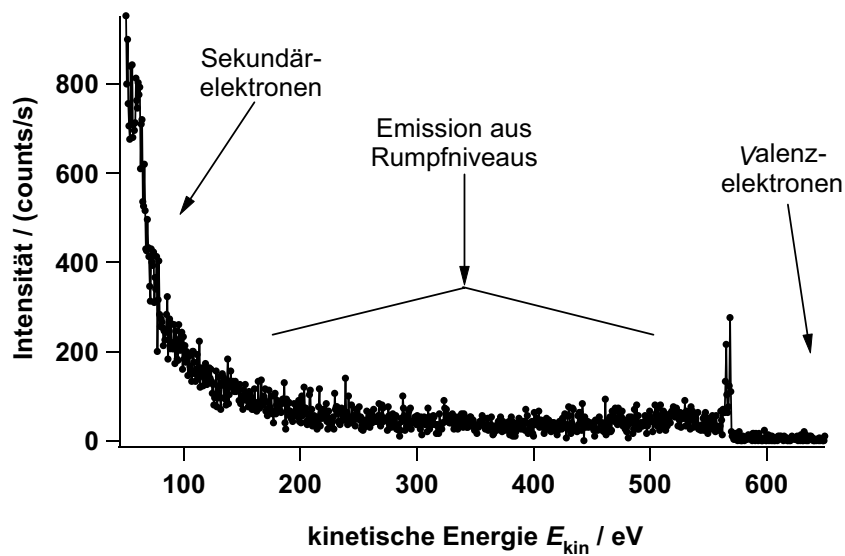
Sie nutzt – wie alle Methoden der Photoelektronen-Spektroskopie – den äußeren Photoeffekt oder lichtelektrischen Effekt (vgl. auch Kap. 6.1), nach dem Atome, Moleküle oder Festkörper Elektronen emittieren, wenn sie mit Photonen bestrahlt werden, deren Energie größer als die Austrittsarbeit  $\Phi$  der Elektronen ist [2–4]. Die maximale kinetische Energie der emittierten Elektronen ergibt sich also nach

$$E_{\text{kin,max}} = h \cdot \nu - \Phi \quad (7.1)$$

Aus dieser Messgröße lässt sich die auf das Vakuumniveau bezogene Bindungsenergie der Elektronen nach

$$E_{\text{B}}^{\text{V}} = h \cdot \nu - \Phi_{\text{S}} - E_{\text{kin}} \quad (7.2)$$

berechnen. Hierbei ist zu beachten, dass  $\Phi_{\text{S}}$  die Austrittsarbeit des verwendeten Spektrometers bezeichnet, nicht diejenige der Probe, da die Elektronen genau genommen nicht ins Vakuum, sondern in das Spektrometer, das leitend mit der Probe verbunden ist und damit das gleiche Fermi-Niveau aufweist, emittiert werden.  $\Phi_{\text{S}}$  kann als Spektrometerkonstante verstanden und mit Hilfe einer Referenz



**Abb. 7.1:** XPS-Übersichtsspektrum, auf einer Platinelektrode aufgenommen. Im Bereich niedriger kinetischer Energien werden Sekundärelektronen emittiert. Es schließt sich der Bereich der Rumpfniveau-Elektronenemission an, und bei hohen kinetischen Energien werden Elektronen aus dem Valenzband emittiert.

bekannter Bindungsenergie im Rahmen der Auswertung eliminiert werden [5,6,9].

Je nach Energie der anregenden Strahlung unterscheidet man zwischen der Ultraviolett-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS), bei der die Anregungsenergien typischerweise zwischen 3 eV und 100 eV liegen, und der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), für die Photonenenergien zwischen 100 eV und 5 keV üblich sind. Bei der UPS werden somit Valenzelektronen emittiert, und man erhält Informationen über die elektronische Struktur der Oberfläche. Im Fall der XPS wird die Energie der emittierten Rumpfelektronen analysiert, woraus Informationen über die chemische Zusammensetzung der Probe gewonnen werden können.

Abb. 7.1 zeigt ein Übersichtsspektrum, das an einer Platinelektrode aufgenommen worden ist und anhand dessen die grundsätzlichen Eigenschaften diskutiert

werden sollen.

Im Bereich kleiner Bindungsenergien, also hoher kinetischer Energien, kommt es zur Emission von Elektronen aus dem Valenzband. Hieraus können Informationen über die Bindungen der Atome in Oberflächennähe gewonnen werden. Bei der maximal erreichbaren kinetischen Energie der Elektronen (vgl. Gl. 7.1), der so genannten Valenzbandkante, bricht die Intensität ab. In Richtung niedrigerer kinetischer Energien schließt sich der Bereich der Emission aus den Rumpfniveaus der Atome an. Hier beobachtet man diskrete Linien, die der Emission von Elektronen aus  $L$ - bzw.  $K$ -Schalen der Atome entsprechen. Man findet auch Signale, die aufgrund des Auger-Prozesses, einem Folgeprozess der Photoemission, entstehen. Auf der linken Seite des dargestellten Spektrums (niedrige kinetische Energien, hohe Bindungsenergien) erkennt man eine breite Flanke, die durch die Emission von Sekundärelektronen verursacht wird. Diese Elektronen werden durch die primär angeregten Elektronen emittiert. Neben diesen vier Emissionsmechanismen können noch eine Reihe weiterer Signale auftreten (Satellitensignale, Multiplett-Aufspaltung, Plasmonen); für die genaue Betrachtung sei jedoch auf die weiter führende Literatur verwiesen [5, 7, 8].

### 7.1.2 Synchrotronstrahlung als Anregungsquelle

Als anregende Strahlung für die Photoelektronen-Spektroskopie hat sich in jüngerer Zeit neben den gängigen Laborquellen (He-UV-Quellen,  $MgK\alpha$ -Röntgenröhren u. a.) die Synchrotronstrahlung etabliert. Ihre großen Vorteile liegen in der extrem kleinen Strahlendivergenz (die Synchrotronstrahlung breitet sich wie die Laserstrahlung nahezu parallel aus), der großen Bandbreite, über die die Energie der Strahlung durchgestimmt werden kann, und in ihren speziellen Polarisierungseigenschaften (je nach Beobachtungswinkel ist die

Synchrotronstrahlung linear oder elliptisch polarisiert).

Unter Synchrotronstrahlung versteht man diejenige Strahlung, die von geladenen Teilchen emittiert wird, wenn diese auf eine lokale Kreisbahn gezwungen werden. Während die Energieabstrahlung bei langsamen Teilchen zu vernachlässigen ist, wird sie entscheidend, wenn sich die Teilchen mit relativistischer Geschwindigkeit bewegen. In diesem Fall sendet jedes Teilchen elektromagnetische Strahlung in einem sehr begrenzten Winkelbereich tangential zur lokalen Kreisbahn aus. Durchläuft das Teilchen die Kreisbahn, so erscheint für einen ruhenden Beobachter ein Lichtblitz in dem Moment, in dem die tangential ausgesendete Strahlung das Auge des Betrachters trifft (vgl. Leuchtturmfeuer).

Dieser Vorgang wurde zunächst in Synchrotron-Beschleunigern als unerwünschter Nebeneffekt entdeckt, der die erreichbaren Teilchengeschwindigkeiten begrenzt. Bald zeigten sich jedoch die vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten dieser Art der Strahlung heraus. Inzwischen werden so genannte Beschleuniger der dritten (und vierten) Generation in Betrieb genommen, die ausschließlich zur Lichterzeugung genutzt werden. Diese Synchrotronstrahlungsquellen verwenden Elektronen als geladene Teilchen. Der Vorteil der Synchrotronstrahlung besteht darin, dass sie sehr brilliant ist, d. h. es werden pro Sekunde sehr viele Photonen in einem engen Winkelbereich emittiert (vgl. Anmerkung S. 160), und dass ihre Frequenz über einen weiten Bereich durchstimmbar ist.

In Synchrotron-Speicherringen werden zunächst Elektronen in einem Linear- oder Zirkularbeschleuniger auf die gewünschte Energie gebracht und dann in den Speicherring injiziert. In diesem Ring werden die Elektronen durch Ablenkmagnete auf der Kreisbahn gehalten. Zusätzliche Spezialmagnete (Wiggler und

Undulatoren), die aus vielen alternierenden Magnetpaaren bestehen, zwingen die Elektronen auf einen Slalomkurs, so dass an mehreren Stellen hintereinander Strahlung frei wird. Durch  $N$  Magnete kann auf diese Weise die Intensität der Synchrotronstrahlung auf das  $N^2$ -fache gesteigert werden. Mit typischen Teilchenstrahlenergien von ca. 1 GeV und Strahlströmen von etwa 100 mA lässt sich mit Hilfe derartiger Spezialmagnete extrem brillantes Licht erzeugen<sup>1</sup>.

Im Fall des hier verwendeten experimentellen Aufbaus am Synchrotron-Speicherring *Elettra* treffen nach Fokussierung, Monochromatisierung und Durchlaufen der Zonenplatte und Aperturblende (vgl. Kap. 7.1.3) etwa  $10^{10}$  Photonen pro Sekunde auf einen etwa 100 nm x 100 nm großen Teil der Probenoberfläche. Eine konventionelle Labor-Röntgenquelle liefert etwa  $10^8$  Photonen pro cm<sup>2</sup> Probenfleck. Damit ist bei der Synchrotronstrahlung die Intensität im Analysenfleck um  $10^{10}$  bis  $10^{12}$ mal höher. Der genaue Aufbau der ESCA Microscopy Beamline wird in Kap. 4.2 beschrieben.

### 7.1.3 Betriebsmodi des SPEM

Das ESCA-Mikroskop kann in zwei verschiedenen Modi betrieben werden, die im Folgenden kurz erläutert werden sollen. In der meist verwendeten Arbeitsweise werden örtlich und energetisch hochaufgelöst Spektren aufgenommen. Die lokale Auflösung entspricht dabei dem Durchmesser des Röntgenstrahls auf der Probenoberfläche, also etwa 0,15 µm. Im Bildmodus dagegen wird der Analysator auf ein Energiefenster gesetzt, das nur Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie akzeptiert. Dann wird die Probe vor dem Strahl gerastert. Da die Detektion der Elektronen elementspezifisch erfolgt, kann auf diese Weise

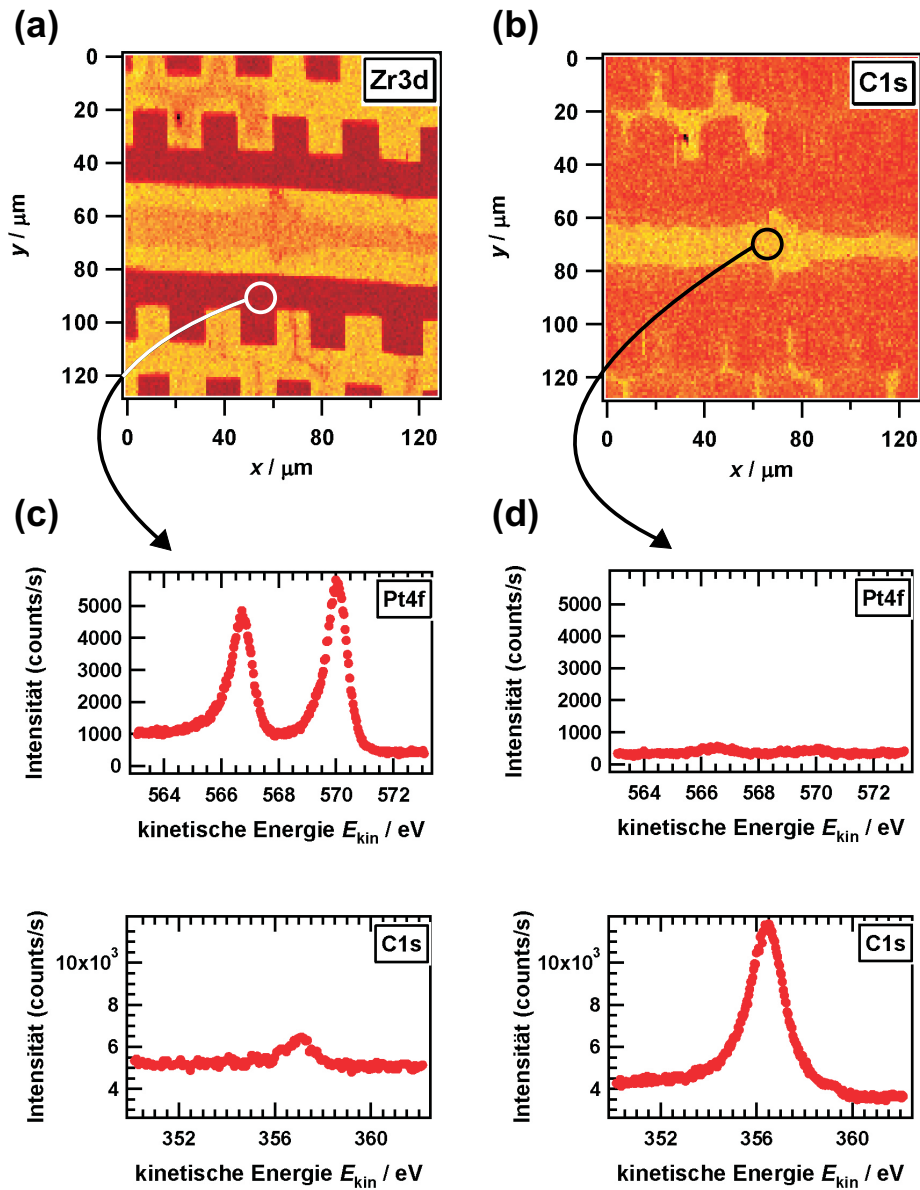
---

<sup>1</sup>Die Brillianz gibt an, wie viele Photonen pro Sekunde man bei welcher Divergenz (Öffnungswinkel der abgestrahlten Synchrotronstrahlung) pro Bandbreite (also Energieunschärfe) auf die Probe bringen kann. Für *Elettra* liegen typische Werte bei  $4 \cdot 10^{18}$  Photonen/(s mrad<sup>2</sup> mm<sup>2</sup> 0,1 % Bandbreite)

eine orts aufgelöste Elementverteilung erhalten werden, da die Intensität des Photostroms proportional zur Konzentration des Elementes auf der Oberfläche ist. Bei diesen zweidimensionalen Elementverteilungen ist immer auf topografische Effekte und Änderungen des Untergrundsignals zu achten [10].

Betrachten wir zur Veranschaulichung Abb. 7.2. Hier wurden Bilder und Spektren einer YSZ-Oberfläche mit mikrostrukturierter Platinelektrode aufgenommen. Teil (a) zeigt ein Zr 3d-Bild dieser Oberfläche, d.h. der Analysator wurde auf eine kinetische Energie von 456 eV eingestellt. Die hellen Bereiche zeigen daher den Festelektrolyten YSZ (hohe Zr-Konzentration), die dunklen Bereiche die Platinelektrode (niedrige bzw. keine Zr-Konzentration). Auf dem YSZ-Bereich sind zusätzlich noch etwas dunklere Bereiche zu sehen. Teil (b) zeigt das korrespondierende C 1s-Bild ( $E_{\text{kin}} = 356$  eV). Man erkennt deutlich, dass die auf dem Zr 3d-Bild dunklen Bereiche auf dem Festelektrolyten hier sehr hell erscheinen, also offenbar stark mit Kohlenstoff belegt sind. Die restlichen Teile des YSZ und die Platinelektroden sind dagegen von gleichmäßiger Helligkeit, also wahrscheinlich weniger kohlenstoffbelegt.

Die Spektren (Teil (c) und (d)) bestätigen diese erste Interpretation. Auf der Platinelektrode ist in den Spektren (c) ein deutliches Pt 4f-Signal und nur ein sehr schwaches C 1s-Signal zu sehen. Demgegenüber weist der mit Kohlenstoff belegte Festelektrolyt ein starkes C 1s-Signal und (wie zu erwarten) nahezu kein Pt 4f-Signal auf. Mit dem vorliegenden ESCA-Mikroskop ist es also möglich, 2-D-Elementverteilungen („chemische Landkarten“) und mit hoher Orts- und Energieauflösung Spektren aufzunehmen.



**Abb. 7.2:** Die zwei Arbeitsmodi des ESCA-Mikroskops. Zr 3d-Bild (a) und korrespondierendes C 1s-Bild (b) der mikrostrukturierten Pt/YSZ-Oberfläche. Im unteren Teil sind die an den markierten Orten aufgenommenen Pt 4f- und C 1s-Spektren zu sehen. Auf der Pt-Mikrostruktur erkennt man ein deutliches Pt 4f- und nahezu kein C 1s-Signal (c), auf dem YSZ dagegen ist die Oberfläche stark mit Kohlenstoff belegt, das Pt 4f-Signal ist kaum zu sehen (d).



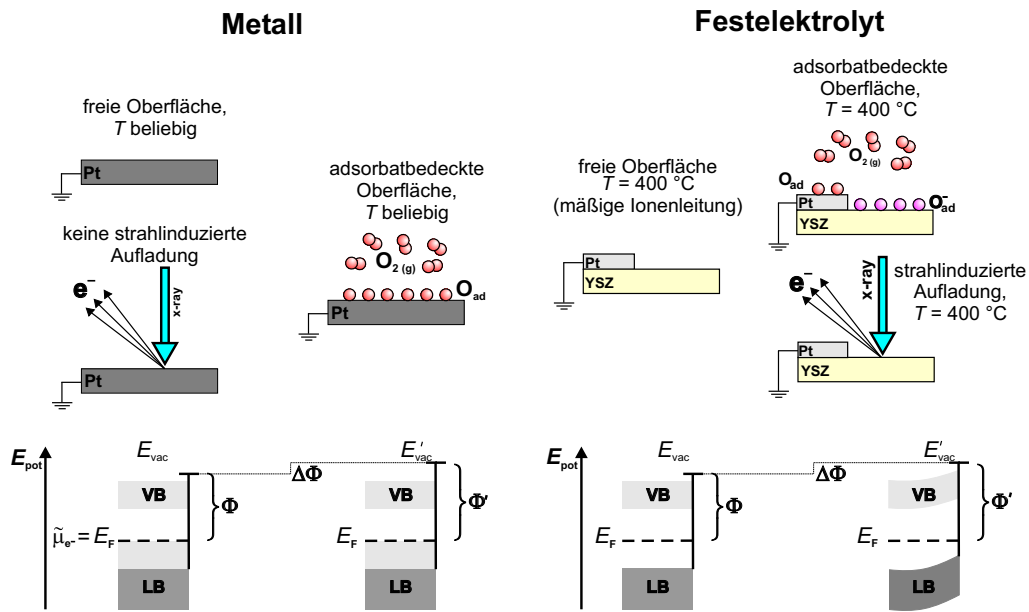
### 7.1.4 XPS-Spektroskopie an Ionenleitern

Ein für die Spektroskopie an festen Ionenleitern wichtiger Effekt soll noch kurz erörtert werden: die elektrische Aufladung. Bei der spektroskopischen Untersuchung von Metallen, die (elektronisch) geerdet sind, kann es nicht zu Aufladungseffekten kommen, da jede auftretende Oberflächenladung sofort durch die Erdung bzw. durch die Probe selbst ausgeglichen wird (vgl. Abb. 7.3). Dasselbe gilt für sehr gut ionenleitende Proben, wozu auch YSZ bei hinreichend hohen Temperaturen ( $\vartheta \geq 500\text{ °C}$ ) gezählt werden kann. Eine Änderung der Austrittsarbeit der Probe ist in diesem Fall im Wesentlichen auf die Änderung des Oberflächendipols  $\Delta\chi$  zurückzuführen:

$$\Delta\Phi \propto \Delta\chi \quad (7.3)$$

Eine solche Änderung des Oberflächendipols tritt auf, wenn Gase (atomar oder molekular) auf der Oberfläche adsorbieren.

Werden Experimente an Ionenleitern dagegen bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt, bei denen die Ionenleitfähigkeit also noch nicht hinreichend hoch ist, wird es nicht zu einem Ladungsausgleich kommen können; stattdessen lädt sich die Oberfläche auf. Im Fall des YSZ wird bei der Sauerstoff-Exposition der Sauerstoff wahrscheinlich als negativ geladene Spezies  $\text{O}_{\text{ad}}^-$  auf der Oberfläche adsorbiert. Bei Bestrahlung durch den Synchrotron-Röntgenstrahl lädt sich die Oberfläche durch emittierte Elektronen ebenfalls positiv auf (vgl. Abb. 7.3). Andererseits führen Oberflächenladungen zur Ausbildung einer Bandverbiegung, da im Fall von negativen Ladungen auf der Oberfläche im Festkörper positive Gegenladungen ausgebildet werden. Die Ausdehnung dieser Raumladungszone, genauer gesagt die Reichweite der Störung elektrischer Felder infolge dieser



**Abb. 7.3:** Vergleich der Bänderschemata eines Metalls und eines (mäßig ionenleitenden) Festelektrolyten. Jeweils rechts ist das Bänderschema der freien Oberfläche gezeigt. Bei Metallen kann es nicht zu einer strahlinduzierten Aufladung kommen; auch bei der Adsorption eines Gases auf der Oberfläche kommt es nicht zu einer Bandverbiegung. Beim Festelektrolyten YSZ kann es entweder strahlinduziert oder durch Gasadsorption zur Polarisation der Oberfläche und damit zur Bandverbiegung kommen.

Ladungstrennung an Oberflächen, wird durch die Debye-Länge  $\lambda_D$  angegeben.

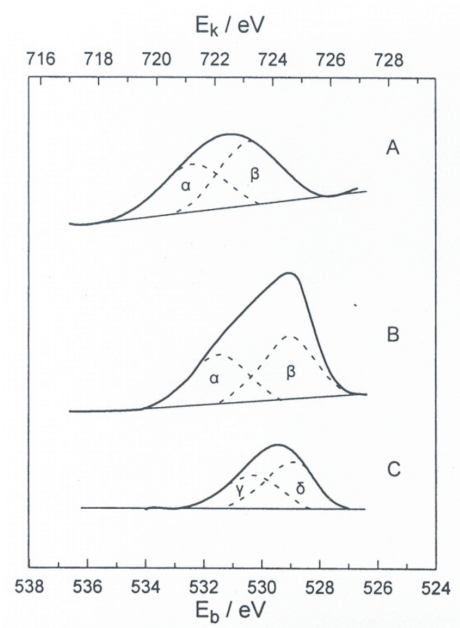
Durch die positive Raumladungszone im Inneren des Festkörpers wird die Emission weiterer Elektronen erschwert. Die Bandverbiegung ist also mit einer zusätzlichen energetischen Barriere für die Elektronen beim Verlassen des Festkörpers zu vergleichen [5]. Daraus wiederum folgt, dass bei der Bestrahlung der Oberfläche durch den Photonenstrahl die sich stetig ändernden Potentialverhältnisse an der Oberfläche des Festkörpers eine energetische Verschiebung des Spektrums bewirken.

Eine weitere Möglichkeit, einen elektronisch nicht leitenden Festkörper aufzuladen und damit eine energetische Verschiebung der XPS-Spektren zu verursachen, liegt in der elektrischen Polarisierung. Wird der Festelektrolyt YSZ in einer elektrochemischen Kette des Typs Pt/YSZ/Pt polarisiert, wird das elektrische Potential  $\varphi$  des YSZ um den Betrag der angelegten Polarisierungsspannung angehoben (bei kathodischer Polarisierung der Arbeitselektrode) oder gesenkt (bei anodischer Polarisierung). Dadurch erscheinen die Elektronen im Festkörper stärker bzw. schwächer gebunden, und die Spektren werden zu höheren bzw. niedrigeren Bindungsenergien verschoben.

In den vorliegenden Experimenten wird dieses Phänomen bei der kathodischen Polarisierung der mikrostrukturierten Platinelektrode bzw. bei der Beobachtung von Reduktionsfronten auf einkristallinem YSZ beobachtet. Für die detaillierte Diskussion sei auf das entsprechende Kapitel verwiesen (vgl. S. 174)

## 7.2 Literaturüberblick

Die frühesten XPS-Untersuchungen an Metall/Festelektrolyt-Systemen konzentrieren sich auf poröse Silberelektroden, die (nasschemisch) auf polykristallines YSZ aufgebracht wurden. Mitte der achtziger Jahre ging man davon aus, dass Sauerstoff in drei Ladungszuständen auf der Silberoberfläche vorliegt:  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$  und  $\text{O}^{2-}$  [20–22]. Arakawa et al. beobachteten während der elektrochemischen Polarisierung bei 325 °C die Bildung chemisorbierten atomaren Sauerstoffs, dessen Signal sich mit der Zeit nicht verändert [23, 29]. Bei erhöhter Temperatur verliert dieses Signal an Intensität, und gleichzeitig erscheint (neben chemisorbiertem Sauerstoff auf einem leicht geänderten Adsorptionsplatz) ein zusätzliches Signal bei niedrigerer Bindungsenergie, das die Autoren Sauerstoff



**Abb. 7.4:** Effekt des elektrochemischen Sauerstoffpumpens. Gezeigt sind O 1s-Spektren ( $T = 673 \text{ K}$ ) (A) ohne angelegtes Potential und (B) bei einer Polarisationsspannung von  $\Delta V_{WR} = +1,2 \text{ V}$ . Teil (C) zeigt das Differenzspektrum; entnommen aus [11].

in einem oxidähnlichen Zustand auf der Oberfläche zuzuordnen<sup>2</sup>.

Die für die vorliegenden Experimente wichtigste Vorarbeit wurde 1993 von Ladas et al. an porösen Platin-Elektroden durchgeführt [11]. Die Ergebnisse selbst und ihre Diskussion durch die Autoren sollen daher im Folgenden ein wenig ausführlicher dargestellt werden.

Ladas et al. verwenden ein integrierendes XPS (Analysefleck  $5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ ). Abb. 7.4 (A) zeigt das O 1s-Spektrum ohne angelegtes Potential. Die Entfaltung des Signals erfolgt in zwei Zustände  $\alpha$  und  $\beta$ , wobei das  $\alpha$ -Signal bei einer Bindungsenergie von  $E_B = 532,4 \text{ eV}$  liegt und adsorbiertem Sauerstoff bzw.

<sup>2</sup>Silber zeigt – im Gegensatz zu den meisten anderen Metallen – bei Oxidation eine Abnahme der Bindungsenergie, die auf Anfangszustandseffekte (initial state effects) wie Ionenladungseffekte und den Einfluss des Gitterpotentials zurückgeführt wird [30].

Hydroxyl-Spezies auf YSZ<sup>3</sup> zugeordnet wird. Der  $\beta$ -Zustand wird den Oxidionen des YSZ zugeschrieben<sup>4</sup>. Um die während des Polarisierens auftretenden zusätzlichen Komponenten eindeutig von den Sauerstoff-Komponenten des YSZ trennen, führen die Autoren folgende Analyse durch: Spektrum (A) wird um 0,9 eV verschoben, so dass die linke Flanke mit der von Spektrum (B) zur Deckung kommt. Nun wird die Komponente  $\beta$  des Spektrums (A) genau so weit verschoben, wie sich das Zr 3d-Signal (des nicht kontaktierten YSZ) bei Polarisierung verschiebt. Aus dem sich dann ergebenden Spektrum und dem bei  $V_{WR} = +1,2$  V aufgenommenen wird das Differenzspektrum (C) errechnet. Die Verschiebung des Spektrums A führen die Autoren mit der Begründung durch, dass sich bei der Polarisierung die Spektren aller Komponenten, die dem YSZ zuzuordnen sind, durch die Aufladung verschieben. Dieser Effekt soll kompensiert werden.

Die Entfaltung des Differenzspektrums zeigt zwei Zustände  $\gamma$  und  $\delta$ . Chemisorbierter Sauerstoff auf Platin ( $E_B = 530,4$  eV) lässt sich dem  $\gamma$ -Signal zuordnen. Das  $\delta$ -Signal ( $E_B = 528,8$  eV) wird von den Autoren mit dem für den NEMCA-Effekt verantwortlichen *backspillover*-Sauerstoff identifiziert.  $\gamma$ - und  $\delta$ -Spezies entstehen etwa im Verhältnis 2 : 3, und die Signale bleiben auch beim Abkühlen der Probe in Intensität und Position erhalten. Erst nach mehreren Stunden bei 50 °C bis 100 °C nimmt die Intensität des  $\gamma$ -Signals (chemisorbierter Sauerstoff) ab, und ein neues Signal  $\varepsilon$  bei  $E_B = 531,7$  eV erscheint, das OH oder  $H_2O_{ad}$  zugeordnet wird. Erst beim erneuten Aufheizen verschwinden die  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\varepsilon$ -Signale, und man erhält wieder das Ausgangsspektrum (A).

---

<sup>3</sup>Durch Poren in der verwendeten Platinpaste sind diese Signale des darunter liegenden YSZ sichtbar, deren Intensität durch Aufheizen bis 800 K und Ar-Ionensputtern verringert werden kann.

<sup>4</sup>Parallel tritt ein Zr 3d-Signal auf.

Die Autoren interpretieren ihre Ergebnisse als direkten Beweis, dass bei elektrochemischer Polarisierung eine ionische *backspillover*-Spezies gebildet wird, die eine ungewöhnlich niedrige Bindungsenergie hat, eine negative (Partial-)Ladung trägt und vom Festelektrolyten auf die Platinoberfläche wandert. Die *backspillover*-Sauerstoffionen sind weniger reaktiv als chemisorbierter Sauerstoff, reagieren also wesentlich langsamer mit dem reduzierenden Restgas ( $H_2$  und CO) in der UHV-Kammer und formen nach Vayenas eine „effektive elektrochemische Doppelschicht“, die durch elektrostatische Wechselwirkungen oder Wechselwirkungen „durch das Metall hindurch“ die Bindungsstärke der chemisorbierten Atome beeinflusst. Ein direkter Beweis dafür, dass die *backspillover*-Sauerstoffspezies tatsächlich an der Dreiphasengrenze gebildet wird, kann von den Autoren (wegen der integrativen Messmethode) nicht gegeben werden.

Eine interessante Parallele zu den Experimenten der vorliegenden Arbeit stellen die Untersuchungen an dem Natrium-Ionenleiter  $Na-\beta''$ -Aluminiumoxid der Gruppe um Lambert dar [12–14]. Die Autoren polarisieren eine elektrochemische Kette des Typs  $Cu / Na-\beta''-Al_2O_3 / Au$  derart, dass Natriumionen zur Cu-Arbeits Elektrode transportiert werden. Die in situ aufgenommenen Na1s-Spektren zeigen in diesem Fall bei zunehmender Polarisierungsspannung ein anwachsendes Signal, d. h. eine steigende Na-Bedeckung der Kupferoberfläche. Das Na1s-Signal des (unter der Elektrode liegenden) Festelektrolyten wird ebenfalls detektiert; es verschiebt sich direkt proportional zur anliegenden Polarisierungsspannung (vgl. Kap. 7.3.1). Da die Experimente ebenfalls (wie die eigenen XPS-Messungen) am Teilchenbeschleuniger Elettra in Trieste durchgeführt wurden, wurde der Bildmodus des Spektromikroskops genutzt, um Na2p-Bilder vor und während der Polarisierung aufzunehmen [12]. Hierbei lässt sich die erhöhte Na-Bedeckung bei einer Spannung von  $V_{WR} = -600$  mV

deutlich abbilden.

Abschließend seien noch die recht umfangreichen Studien zur *in situ*-Photoelektronen-Spektroskopie der Gruppe um Göpel und Wiemhöfer genannt [9,31]. Auch hier lag der Schwerpunkt allerdings auf Silberelektroden, die mittels XPS und UPS charakterisiert wurden, und insbesondere auf Untersuchungen der Austrittsarbeitsänderungen. Bei anodischer Polarisierung finden sich ebenfalls Komponenten bei niedriger Bindungsenergie, die zum einen stärker gebundenen adsorbierten Sauerstoffatomen, zum anderen im Silber gelöstem *subsurface*-Sauerstoff zugeschrieben werden. Dass im Fall der Silberelektroden im Volumen gelöste Sauerstoffspezies auftreten, stellt einen gravierenden Unterschied zu Platinelektroden dar; die Löslichkeit von Sauerstoff in Platin ist nämlich weitaus geringer als in Silber [16,17], so dass die Interpretation der Ergebnisse an Silberelektroden sicher nicht vollständig auf Platinelektroden übertragbar ist.

## 7.3 Vorstellung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die spektroskopischen Experimente an der mikrostrukturierten, der porösen und der mittels gepulster Laserdeposition aufgebrachten Elektrode vorgestellt.

### 7.3.1 Mikrostrukturierte Elektrode auf einkristallinem YSZ

#### Anodische Polarisation

Vorrangiges Ziel der mikrospektroskopischen Untersuchungen an der mikrostrukturierten Platinelektrode war die Identifizierung der chemischen Natur der Sauerstoffspezies, die beim elektrochemischen Polarisieren gebildet wird.

Daher wurde das in Abb. 7.5 schematisch dargestellte Experiment durchgeführt.

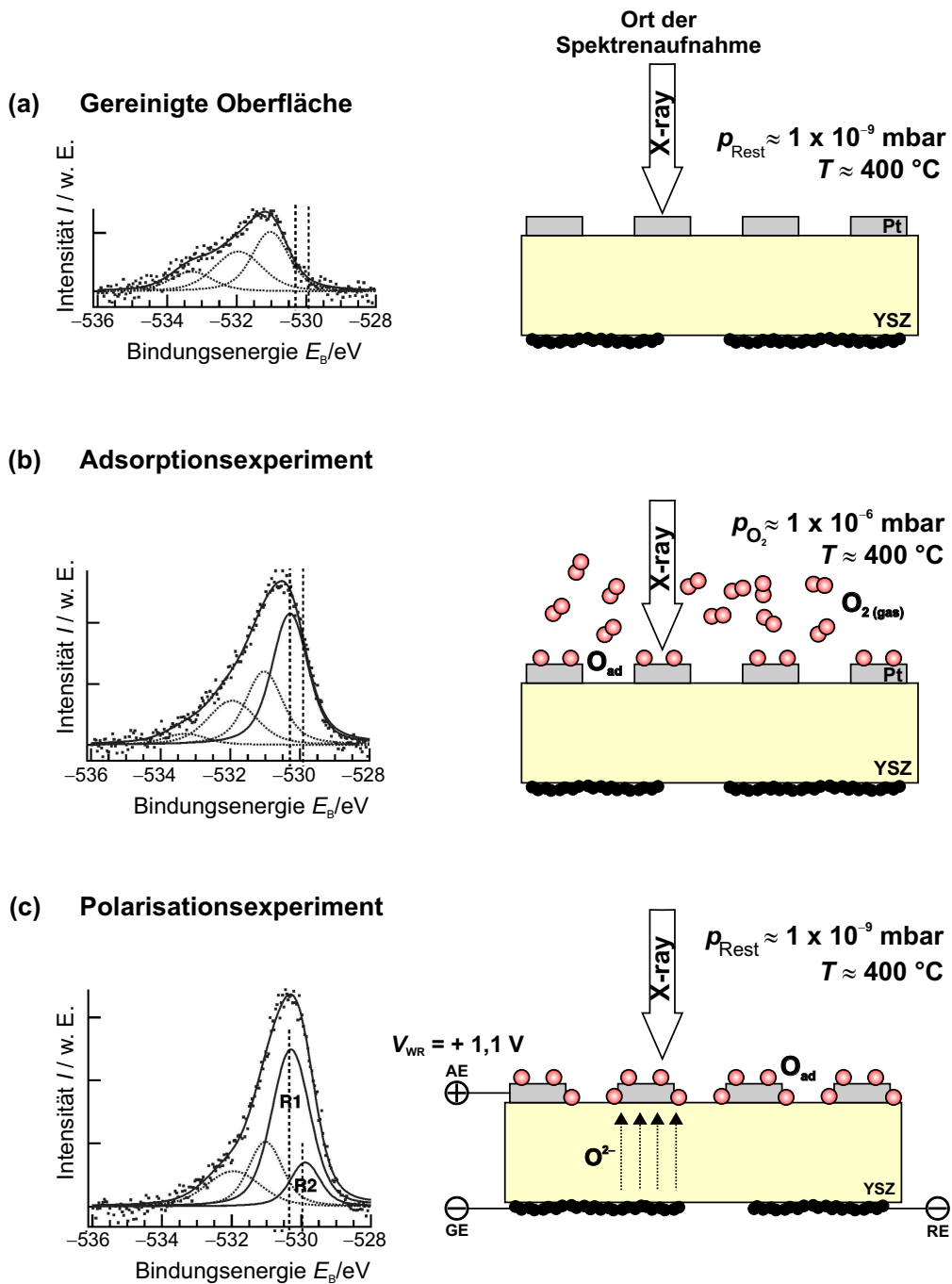
Die mikrostrukturierte Elektrode wurde zunächst durch Argonionen-Sputtern und Sauerstoff-Exposition ( $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-4}$  mbar) gereinigt. Das O 1s-Spektrum der unbelegten Oberfläche ist in Teil (a) der Abb. 7.5 gezeigt. Im Bereich hoher Bindungsenergien (531 eV - 534 eV) sind deutlich mehrere Komponenten zu erkennen, die oxidischen Verunreinigungen der Oberfläche (wahrscheinlich Platin- und Siliziumoxiden<sup>5</sup>) zugeschrieben werden können [33]. Diese Kontaminationen rühren vom Reinigungsprozess der Pt-Mikrostrukturen her, die zum Abschluss des Herstellungsprozesses in einem Quarzglasreaktor mit Hilfe eines Sauerstoffplasmas gereinigt worden sind. Dabei wurden offenbar  $\text{SiO}_2$ -Verunreinigungen auf der Oberfläche abgeschieden, die durch Sputtern der Oberfläche häufig nicht vollständig entfernt werden können [34]. Da diese Komponenten während der folgenden Experimente konstant bleiben, können sie als Untergrundsignal betrachtet werden und bei der folgenden Diskussion unberücksichtigt bleiben.

Zunächst wurde ein Adsorptionsexperiment durchgeführt, d. h. die Platinelektrode wurde einem Sauerstoffpartialdruck von  $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-6}$  mbar ( $T \approx 400^\circ\text{C}$ ) ausgesetzt. Im Spektrum (Abb. 7.5 (b)) zeigt sich der in der Literatur gut bekannte O 1s-Peak für chemisorbierten Sauerstoff bei  $E_{\text{B}} = 530,4$  eV [34,35,37]. Beendet man die Gaszufuhr, nimmt die Signalintensität rasch ab, und man erhält das in Teil (a) dargestellte Spektrum der gereinigten Oberfläche. Wahrscheinlich reagiert der chemisorbierte Sauerstoff mit Kohlenstoffmonoxid bzw. Wasserstoff aus dem Restgas und desorbiert.

---

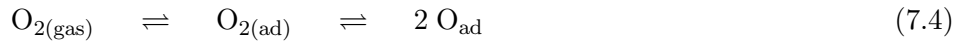
<sup>5</sup>nachgewiesen durch die entsprechenden Si 2p-Spektren





**Abb. 7.5:** Versuch zur anodischen Polarisation einer Pt/YSZ-Elektrode; jeweils rechts ist eine schematische Darstellung des durchgeführten Experiments dargestellt, links die dazu gehörenden O 1s-Spektren. **(a)** durch Sputtern und Sauerstoffbehandlung gereinigte Oberfläche,  $p_{\text{Rest}} \approx 10^{-9} \text{ mbar}$ ,  $T \approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$ , **(b)** Adsorptionsexperiment,  $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-6} \text{ mbar}$ ,  $T \approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$  und **(c)** Polarisierungsexperiment,  $p_{\text{Rest}} \approx 10^{-9} \text{ mbar}$ ,  $T \approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{WR}} = +1,1 \text{ V}$ .

Nachdem die Gaszufuhr gestoppt und die Elektrode erneut gereinigt worden war, wurde ein Polarisationsexperiment durchgeführt, bei dem die Arbeitselektrode mit  $V_{WR} = + 1,1$  V polarisiert wurde. Das resultierende Spektrum ist in Abb. 7.5 (c) zu sehen: Zum einen erscheint wiederum ein Signal bei  $E_B = 530,4$  eV, so dass mit Sicherheit auch bei der elektrochemischen Polarisierung von der Bildung chemisorbierten Sauerstoffs ausgegangen werden kann. Die Signalintensität ist etwa um den Faktor 1,5 größer als beim Adsorptionsexperiment. Die Polarisierung mit  $V_{WR} = + 1,1$  V scheint also unter den gegebenen Versuchsbedingungen mehr chemisorbierten Sauerstoff auf die Oberfläche zu bringen als die Gasphasenadsorption bei  $p_{O_2} \approx 10^{-6}$  mbar. Eine Erklärung für diesen Befund lässt sich im unterschiedlichen Mechanismus findet, durch den der chemisorbierte Sauerstoff auf der Oberfläche gebildet wird. Im Fall der Gasphasenadsorption kommt es zunächst zu einer kurzfristigen Adsorption molekularen Sauerstoffs auf der Pt-Oberfläche. Durch die anschließende Dissoziation wird atomarer chemisorbierter Sauerstoff gebildet:



Der maximale Bedeckungsgrad, der durch Adsorption von molekularem Sauerstoff aus der Gasphase erreicht werden kann, liegt bei  $\vartheta \approx 0,26$  ( $T = 300$  K) [38]. Dies entspricht etwa  $3,9 \cdot 10^{14}$  Sauerstoffatomen pro  $cm^2$ .

Bei der elektrochemischen Polarisierung wird aus dem Sauerstoff-Untergitter des YSZ ein Oxidion oxidativ ausgebaut; an der Dreiphasengrenze liegt also bereits atomarer Sauerstoff vor, der sich diffusiv auf der Pt-Oberfläche verteilt, ein Dissoziationsschritt entfällt:



Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass deutlich höhere Sauerstoffbedeckungen erzielt werden können, wenn Sauerstoff in atomarer Form zur Verfügung steht [35, 39]. Bei der Oxidation von Pt(111) durch Ozon beispielsweise können Bedeckungsgrade von  $\vartheta = 2,4$  ML erreicht werden ( $T = 300$  K) [39].

Neben dem Signal des chemisorbierten Sauerstoffs, das auch im Adsorptionsexperiment auftritt (R1 in Abb. 7.5), erkennt man bei einer Bindungsenergie von  $E_B = 530,0$  eV ein zusätzliches Signal (im Spektrum mit R2 bezeichnet). Es lässt sich ebenfalls auf Platin chemisorbiertem Sauerstoff zuordnen [40], der aber aufgrund des höheren Bedeckungsgrades einen anderen Adsorptionsplatz einnimmt, wodurch das XPS-Signal energetisch leicht verschoben wird, ohne dass ein echter chemischer Unterschied (im Sinne eines anderen Ladungszustandes) vorliegt. Dieses Phänomen, d. h. eine leichte energetische Verschiebung eines Adsorptionspeaks, ist in Zusammenhang mit Gasadsorption auf Oberflächen gut bekannt. Mehrere Ursachen sind denkbar: Bei höheren Bedeckungsgraden wird zusätzlich ein neuer Adsorptionsplatz (mit einer geringfügig anderen Adsorptionsenergie) eingenommen. Direkte Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatteilchen können die energetische Lage des Peaks beeinflussen. Schließlich kann eine neue Verbindung auf oder unter der Oberfläche („subsurface“) gebildet werden [40].

Im vorliegenden Experiment scheint aus mehreren Gründen die erste Möglichkeit (die Besetzung eines weiteren Adsorptionsplatzes) wahrscheinlich: Zum einen lassen sich auf elektrochemischem Weg sehr große Sauerstoffaktivitäten an der Dreiphasengrenze einstellen<sup>6</sup>, was sich in der im Polarisationsexperiment größeren

---

<sup>6</sup>Bei einer Polarisationsspannung von  $V_{WR} = +1$  V beispielsweise errechnet sich nach  $V_{WR} = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \frac{a_{O_2}^{tpb}}{a_{O_2}^{ref}}$  eine Aktivität von  $a_{O_2}^{tpb} \approx 9 \cdot 10^{20}$

Signalintensität zeigt. Zum anderen sinkt die Sauerstoffbedeckung, nachdem die Polarisationsspannung abgeschaltet worden ist, rasch ab - wie im Adsorptionsexperiment. Schließlich zeigt das Pt 4f-Spektrum während eines Pumpexperiments keine Veränderungen, so dass die Bildung einer neuen Phase ausgeschlossen werden kann.

### Kathodische Polarisation

Die bei kathodischer Polarisierung im PEEM zu beobachtenden Fronten (vgl. Kapitel 6.6.1 und Kap. 6.6.2) sollten ebenfalls mit Hilfe des SPEM chemisch identifiziert werden. Die Untersuchung einer solchen Frontbewegung durch die Aufnahme von Spektren kann nur auf einem indirekten Weg erfolgen, da die Frontgeschwindigkeiten für spektromikroskopische Aufnahmen deutlich zu hoch sind. Die Vorgehensweise ist in Abb. 7.6 schematisch dargestellt, und der zu erwartende Versuchsablauf soll im Folgenden beschrieben werden, bevor die experimentellen Ergebnisse präsentiert werden.

Der Photonenstrahl wird auf einen Punkt auf dem YSZ (etwa 40  $\mu\text{m}$  entfernt von der Platinelektrode) gerichtet (Abb. 7.6 (a)). Jetzt wird das Polarisationsexperiment gestartet, d. h. eine kathodische Polarisationsspannung von  $V_{\text{WR}} = -0,4 \text{ V}$  wird an die Arbeitselektrode angelegt. Im Spektrum sollte man eine Verschiebung des Zr 3d-Peaks proportional zum Betrag der angelegten Spannung beobachten. Da das Zirkonium(IV)-oxid (in vollständig oxidiertem Zustand) ein schlechter elektronischer Halbleiter ist (große Bandlücke), fällt das angelegte Potential direkt an der Dreiphasengrenze ab. Das elektrische Potential des YSZ wird gegenüber der geerdeten Platinelektrode auf  $+0,4 \text{ V}$  angehoben. Die Elektronen im Festelektrolyten erscheinen nun 0,4 eV stärker gebunden, da ihr elektrochemisches Potential  $\tilde{\mu}_{e^-}$  um 0,4 eV sinkt. Daher verschieben sich die

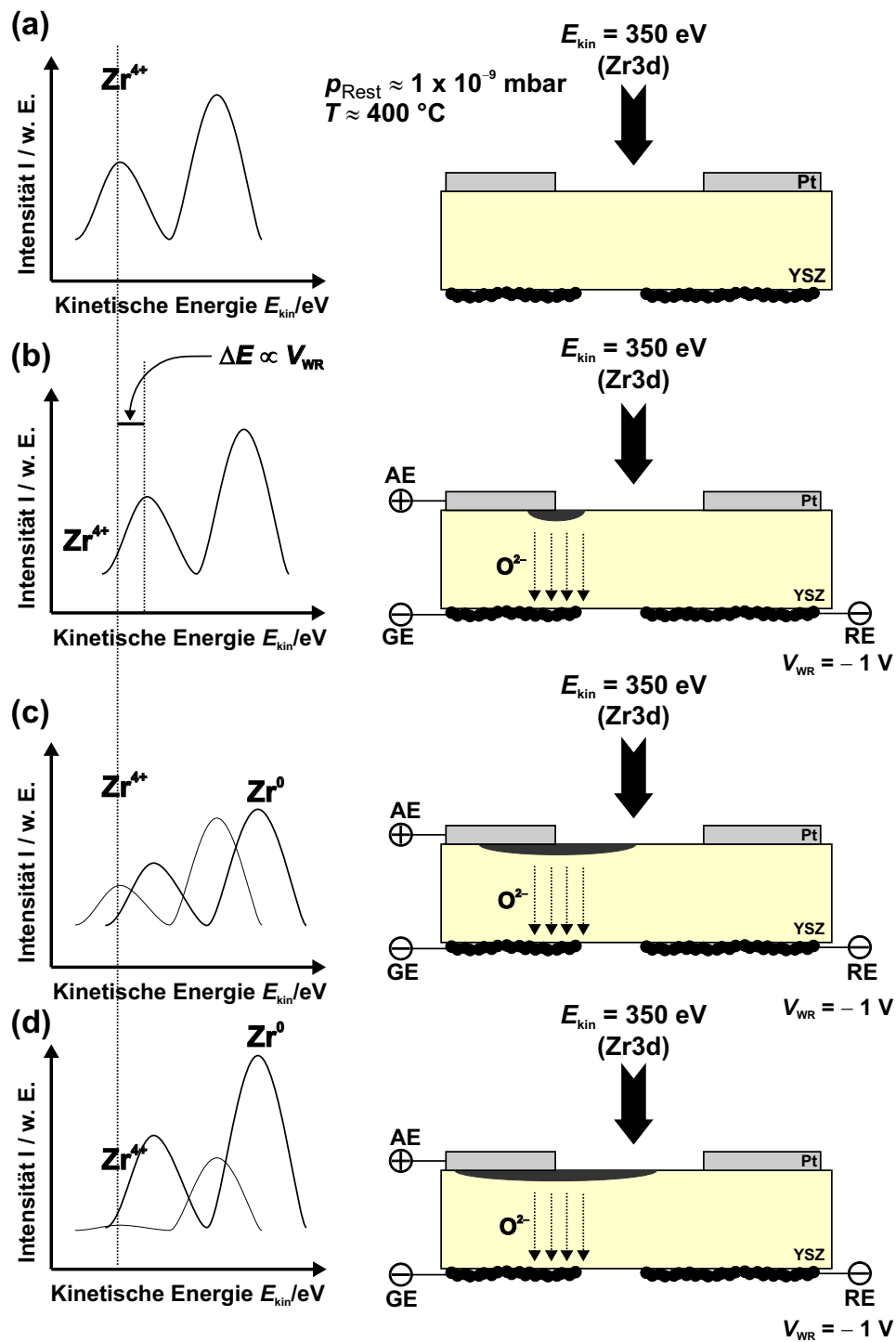
Spektren kurz nach Anlegen der Polarisationsspannung um 0,4 eV in Richtung höherer Bindungsenergien (vgl. Abb. 7.6 (b) und 7.7).

Durch den Potentialabfall an der Dreiphasengrenze beginnt hier die Veränderung des Festelektrolyten, die vermutlich der Reduktion des Zirkonium(IV)-oxids zuzuschreiben ist (vgl. die Interpretation der PEEM-Ergebnisse, S. 143).

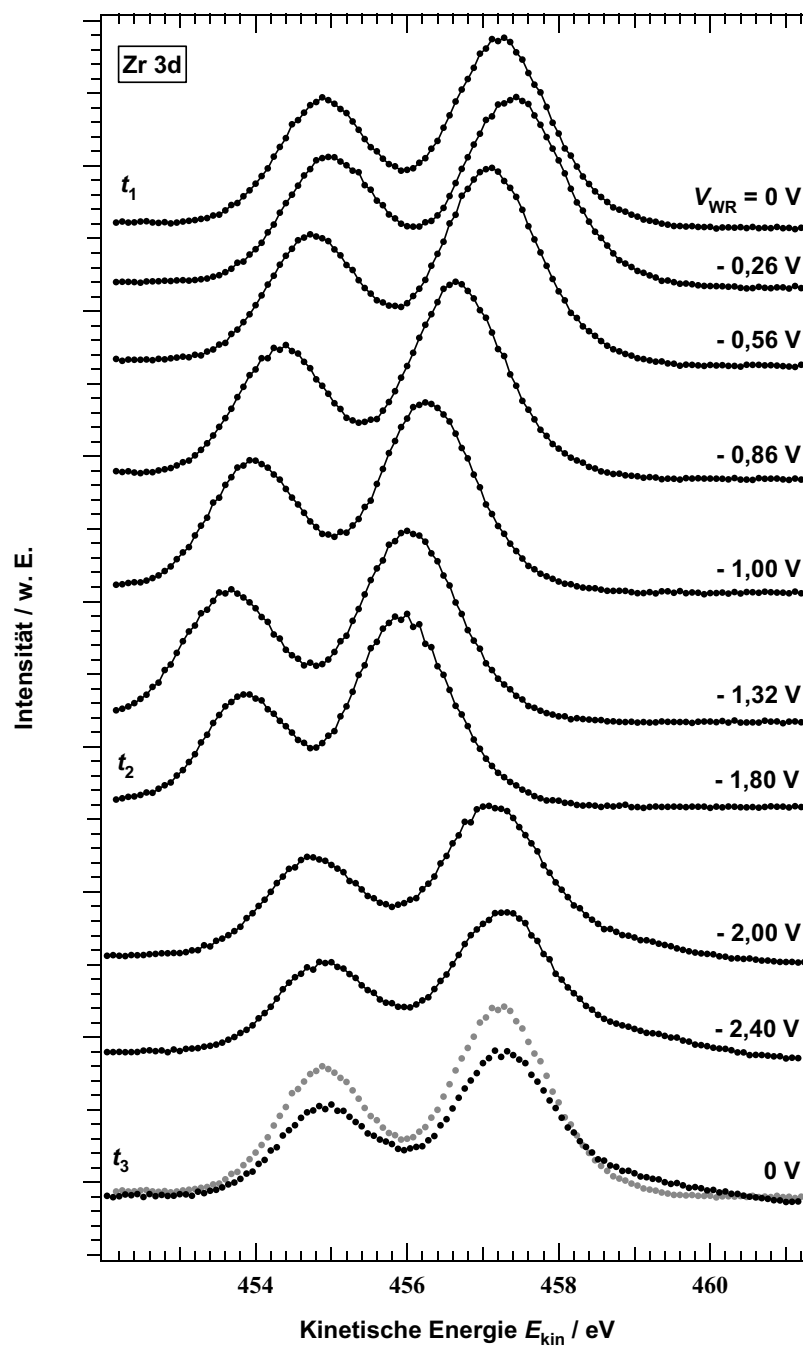
Sobald die im PEEM als sich ausbreitender heller Bereich zu sehende Front den Punkt des Photonenstrahls erreicht hat, verschiebt sich zum einen das Spektrum wieder an die ursprüngliche Position, da das reduzierte, mit der Pt-Elektrode elektrische verbundene YSZ potentialfrei ist, zum anderen sollten weitere (reduzierte) Zr-Komponenten im Spektrum erscheinen (Abb. 7.6 (c)). Je weiter die Reaktion fortschreitet, umso größer wird der Anteil dieser Komponenten im Spektrum werden; der  $\text{Zr}^{4+}$ -Anteil wird immer weiter zurückgedrängt (Abb. 7.6 (d)). Eine genauere Betrachtung der Potentialverläufe während dieses Experiments wird am Ende dieses Kapitels vorgenommen (siehe S. 189).

Vergleicht man dieses theoretische Modell mit einer aufgenommenen Spektrenserie, die in Abb. 7.7 dargestellt ist, fällt auf, dass die Veränderung der Linienform bei den Zr-Spektren des Einkristalls eher gering ausfällt. Deutlich zu sehen ist dagegen die Verschiebung der Spektren beim Anlegen der Polarisationsspannung.

Zunächst verschieben sich die Spektren zu niedrigeren kinetischen Energien – und zwar um so mehr, je größer die angelegte Polarisationsspannung ist (Zeitraum  $t_1$  bis  $t_2$  in Abb. 7.7). Zu diesem Zeitpunkt hat zwar die Veränderung des Festelektrolyten, die im PEEM als Aufhellung zu erkennen ist, schon begonnen, der Ort, an dem der Photonenstrahl die Probe trifft, ist aber noch



**Abb. 7.6:** Versuch zur kathodischen Polarisation einer Pt/YSZ-Elektrode.  $p_{Rest} \approx 10^{-9} \text{ mbar}$ ,  $T \approx 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Rechts sind die jeweiligen Versuchsstadien dargestellt, links sind schematisch die zu erwartenden Zr 3d-Spektren skizziert.



**Abb. 7.7:** Zr 3d-Spektrenserie zur kathodischen Polarisation einer mikrostrukturierten Pt-Elektrode ( $p_{\text{Rest}} \approx 10^{-9}$  mbar,  $T \approx 400$  °C); oben ist das erste, unten das letzte Spektrum der Reihe dargestellt, rechts sind jeweils die angelegten Polarisationsspannungen angegeben. Zum besseren Vergleich ist das letzte Spektrum der Reihe mit dem ersten (hellgrau) hinterlegt. Die Aufnahme eines Spektrums der Serie dauert ca. 142 s. Auf die mit  $t_1$ ,  $t_2$  und  $t_3$  gekennzeichneten Spektren wird im Text näher eingegangen; das erste und das letzte Spektrum dieser Zeitserie werden in Abb. 7.8 analysiert.

unverändert. Ab dem Zeitpunkt  $t_2$  verschieben sich die Spektren wieder zurück zur Ausgangsposition, da nun offenbar eine elektronisch leitende Zone den Punkt erreicht, an dem der Strahl auf die Probe trifft, so dass es immer weniger zu Aufladungen kommt.

Zum direkten Vergleich ist in Abb. 7.7 hinter das letzte Spektrum der Serie (zum Zeitpunkt  $t_3$ ) das Ausgangsspektrum vor Beginn der Polarisierung ( $t_1$ ) gelegt. Die Veränderungen an der Form des Spektrums und damit die chemischen Veränderungen des Materials sind im Fall des YSZ-Einkristalls offenbar gering. Deutlich ist eine Intensitätsabnahme des  $\text{Zr}^{4+}$ -Doppelpeaks zu sehen. Außerdem ist an der rechten Schulter (im Bereich hoher kinetischer Energien) eine Intensitätszunahme zu erkennen. Genaueren Aufschluss kann nur eine Entfaltung der Spektren unter Benutzung der Doniach-Sunjić-Funktion geben, die in Abb. 7.8 zu sehen ist.

Vor dem Reduktionsexperiment (Abb. 7.8 (a)) sind zu einer exakten Beschreibung des Spektrums zwei Komponenten erforderlich:  $\text{Zr}^{4+}$ - und – in geringem Umfang –  $\text{Zr}^{3+}$ -Spezies. Es ist sicherlich mit der Vorgeschichte der untersuchten Probe zu erklären (sie befand sich schon einige Tage im Ultrahochvakuum und wurde mehreren Polarisationszyklen unterworfen), dass bereits vor Beginn des Experiments eine reduzierte Komponente im Spektrum zu sehen ist. Nach dem Reduktionsexperiment, das insgesamt ungefähr 31 min gedauert hat, erkennt man eine dritte Komponente im Spektrum, die  $\text{Zr}^+$ -Spezies zuzuordnen ist. Die Intensität des  $\text{Zr}^{4+}$ -Peaks hat etwa um den Faktor 1,5 abgenommen, die des  $\text{Zr}^{3+}$ -Peaks um einen Faktor 2,3 zugenommen.



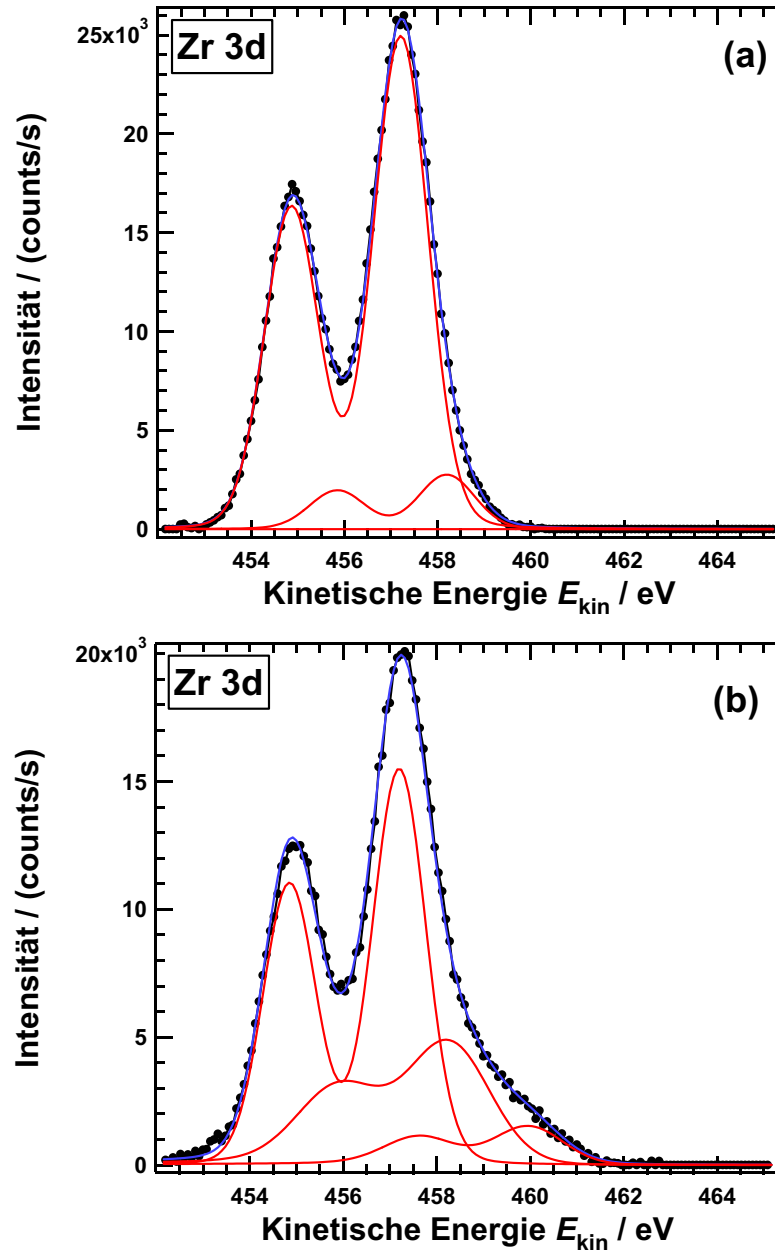
Hieraus lässt sich klar eine Reduktion der  $\text{Zr}^{4+}$ -Komponenten zu  $\text{Zr}^{3+}$  und  $\text{Zr}^{2+}$  folgern. Da in der Literatur nicht für alle Zr-Spezies vollständige Datensätze vorliegen, ist es nicht möglich,  $\text{Zr}^{2+}$  eindeutig auszuschließen, zumal die Peaks der drei Valenzzustände +1, +2 und +3 nicht zweifelsfrei aufgelöst werden können. Es ist jedoch eindeutig, dass bei kathodischer Polarisierung eine Reduktion des Festelektrolyten YSZ einsetzt, die im XPS-Spektrum klar nachgewiesen werden kann, jedoch nicht so deutlich ausfällt wie im Fall des polykristallinen YSZ (vgl. das folgende Kapitel).

### 7.3.2 Poröse Elektrode auf polykristallinem YSZ

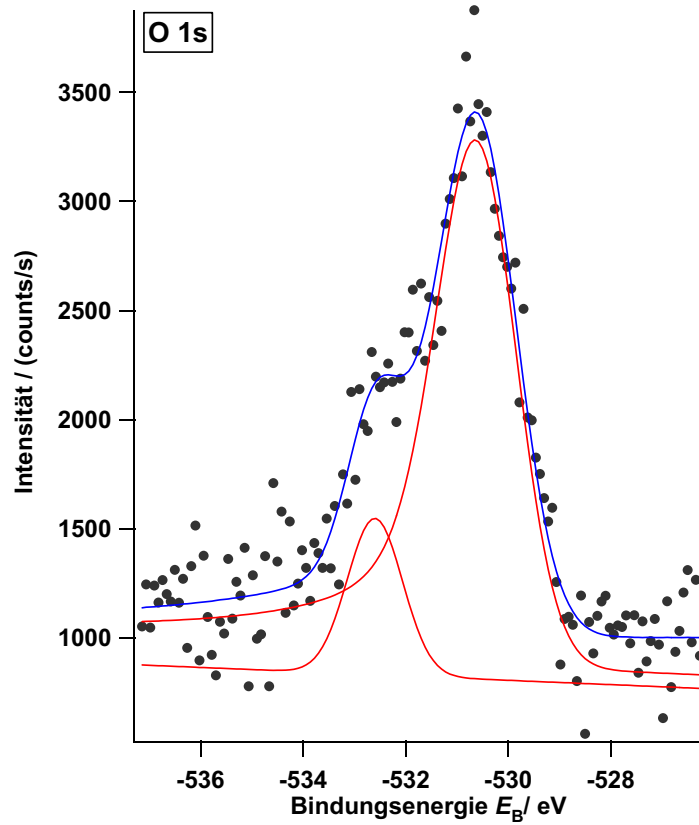
Für polykristallines YSZ mit porösen Platinelektroden existiert bereits eine integrale XPS-Untersuchung [11], wie im Kap. 7.2 ausgeführt worden ist. Diese Untersuchungen sollten nun mit Proben, die von Prof. Vayenas zur Verfügung gestellt worden waren, am örtlich auflösenden ESCA-Mikroskop wiederholt werden, um den direkten Vergleich zu den mikrostrukturierten Elektroden auf einkristallinem YSZ zu ermöglichen.

#### Anodische Polarisation

Abb. 7.9 zeigt das O 1s-Spektrum einer porösen Pt-Elektrode während einer anodischen Polarisation von  $V_{\text{WR}} = +3,6$  V. Die Interpretation kann ganz analog zu den Spektren der mikrostrukturierten Elektrode erfolgen (vgl. Abb. 7.5). Auch hier findet sich bei  $V_{\text{WR}} \approx 532,6$  eV ein Peak, der auf Verunreinigungen während der Herstellung (abschließende Behandlung im Mikrowellen-Sauerstoffplasma) zurückzuführen ist. Das durch die anodische Polarisation entstandene O 1s-Signal findet sich im Spektrum bei  $E_{\text{B}} \approx 530,7$  eV. Die geringe energetische Verschiebung im Vergleich zur mikrostrukturierten Elektrode (hier lag der entsprechende Peak bei  $E_{\text{B}} \approx 530,0$  eV) ist sicherlich auf die unterschiedliche Ober-



**Abb. 7.8:** *In situ*-Zr 3d-Spektren der kathodischen Polarisation einer mikrostrukturierten Pt-Elektrode ( $p_{\text{Rest}} \approx 10^{-9}$  mbar,  $T \approx 400$  °C). **(a)** Spektrum vor Beginn des Versuchs (ohne angelegtes Potential), **(b)** Spektrum nach Ende des Versuchs (max. kathodisches Potential  $V_{\text{WR}} = -2,40$  V). Der detaillierte Versuchsverlauf ist in Abb. 7.7 dargestellt. Die roten Kurven zeigen die Entfaltung nach der Doniach-Sunjić-Funktion.



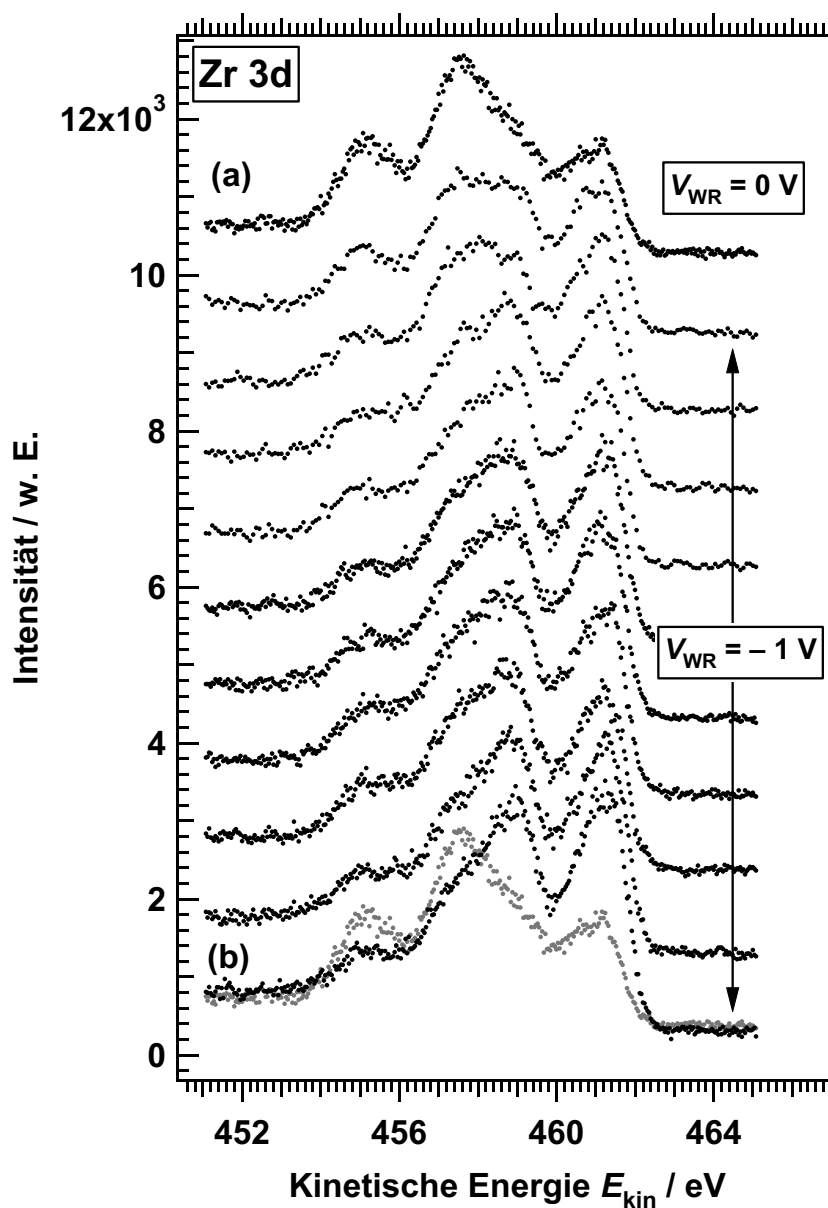
**Abb. 7.9:** *In situ*-O 1s-Spektrum während der anodischen Polarisation einer porösen Pt-Elektrode ( $p_{\text{Rest}} \approx 10^{-9}$  mbar,  $T \approx 400$  °C). Die roten Kurven zeigen die Entfaltung nach der Doniach-Sunjić-Funktion, die blaue Kurve ist die Summenkurve.

flächenstruktur der polykristallinen Platinkristallite (im Gegensatz zu den durch einen Aufdampfprozess hergestellten Pt-Mikrostrukturen) zurückzuführen. Auch im Fall der polykristallinen Pt-Elektrode kommt es also bei anodischer Polarisierung zur Bildung chemisorbierten Sauerstoffs. Die geringe Intensität des Signals und damit die geringe Sauerstoffbedeckung der Platinelektrode ist wahrscheinlich auf Verunreinigungen zurückzuführen, die trotz mehrfacher Reinigungszyklen auf der Elektrode verblieben sind.

### Kathodische Polarisation

In Abb. 7.10 ist das zu dem in Abb. 7.7 dargestellten analoge Experiment der kathodischen Polarisation zu sehen. Auffällig ist, dass die Veränderungen im Vergleich zum einkristallinen YSZ deutlich stärker ausfallen. Das mit (a) gekennzeichnete Spektrum wurde ohne angelegtes Potential aufgenommen, der Basisdruck der UHV-Kammer betrug  $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-9}$  mbar. Neben dem der  $\text{Zr}^{4+}$ -Komponente zuzuordnenden Doppelpeak bei ca. 457,5 eV/455 eV erkennt man auch hier bereits einen erheblichen Anteil reduzierter Zr-Komponenten. Dieser Umstand bewirkt auch, dass es bei Anlegen der Polarisierungsspannung von  $V_{\text{WR}} = -1$  V nicht zu einer Verschiebung des Spektrums durch Aufladung kommt wie im Fall des einkristallinen YSZ. Die elektronische Leitfähigkeit muss also bereits hinreichend hoch sein, was wiederum auf die Vorgeschichte der Probe zurückzuführen ist, die sich zum Zeitpunkt dieses Experiments bereits mehrere Tage im Ultrahochvakuum befunden hat und häufig polarisiert worden ist. Zudem erlaubt die begrenzte Strahlzeit keine komplette Regeneration, d. h. Reoxidation, einer teilweise reduzierten Probe.

Mit fortschreitender Polarisierungszeit lässt sich nun eine deutliche Veränderung des Spektrums beobachten: Die Signalintensität des  $\text{Zr}^{4+}$ -Doppelpeaks nimmt



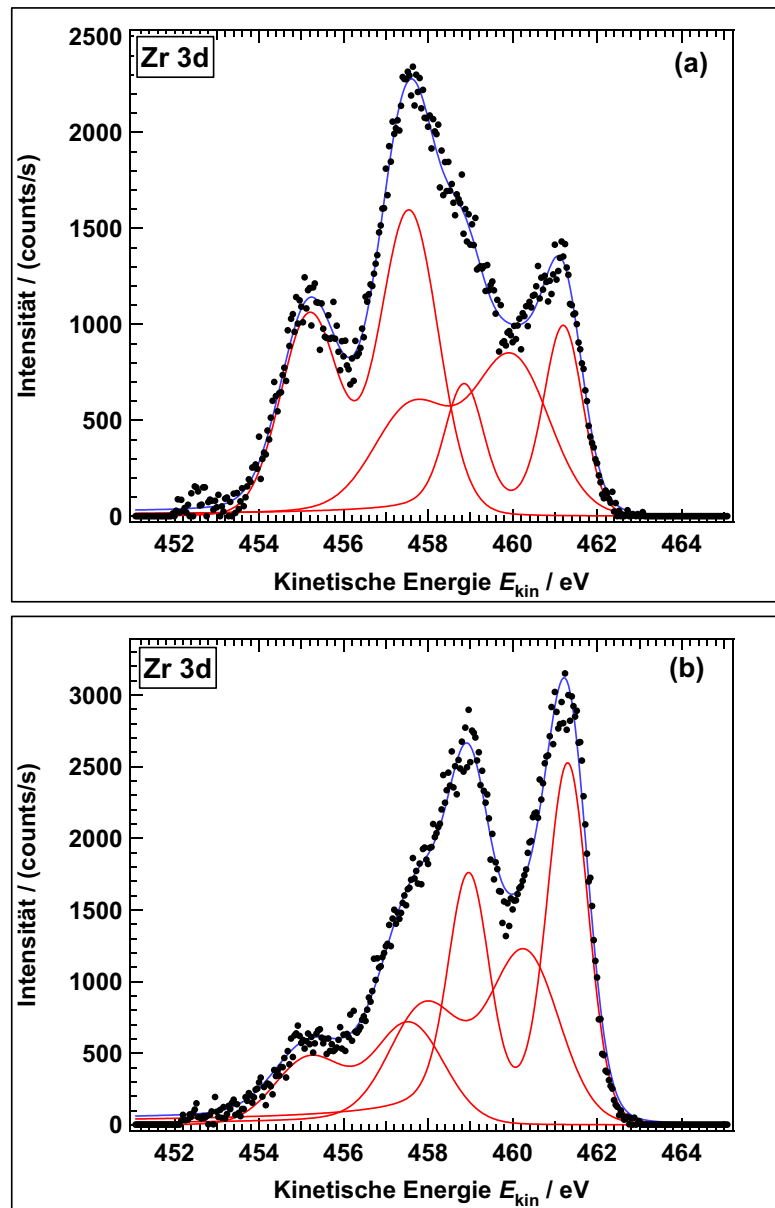
**Abb. 7.10:** *In situ*-Zr 3d-Spektren der kathodischen Polarisation einer porösen Pt-Elektrode ( $p_{\text{Rest}} \approx 10^{-9}$  mbar,  $T \approx 400$  °C); oben ist das erste, unten das letzte Spektrum der Reihe dargestellt, rechts sind jeweils die angelegten Polarisationsspannungen angegeben. Zum besseren Vergleich ist das letzte Spektrum der Reihe mit dem ersten (hellgrau) hinterlegt. Die Aufnahme eines Spektrums der Serie dauert ca. 160 s. Auf die mit (a) und (b) gekennzeichneten Spektren wird im Text näher eingegangen. Das erste und das letzte Spektrum dieser Zeitserie werden in Abb. 7.11 analysiert.

kontinuierlich ab, während die der reduzierten Komponenten stark zunimmt. Zum besseren Vergleich sind auch hier wieder das erste (grau, (a)) und das letzte Spektrum der Serie (b) hintereinander gelegt. Die Entfaltung zeigt vor Beginn des Experiments (vgl. Abb. 7.11 (a)) drei Komponenten:  $\text{Zr}^{4+}$  (Bindungsenergien 457,55 eV und 455,25 eV),  $\text{Zr}^{+}$  (459,92 eV und 457,76 eV; die Zuordnung zu  $\text{Zr}^{+}$  ist am wahrscheinlichsten, wenn auch nicht vollkommen zweifelsfrei) und  $\text{Zr}^0$  (458,84 eV und 461,20 eV). Nach dem Polarisierungsexperiment hat die Intensität der  $\text{Zr}^{4+}$ -Peaks etwa um den Faktor 2 ab- und die des  $\text{Zr}^0$ -Peaks um den Faktor 2,6 zugenommen. Die Intensität des  $\text{Zr}^{+}$ -Peaks bleibt annähernd konstant. Die Energiedifferenz von  $\Delta E = 3,75$  eV zwischen dem  $\text{Zr}^{4+}$ - und dem  $\text{Zr}^0$ -Peak liegt um 0,45 eV unter dem Literaturwert von 4,2 eV [46–49]. Diese Abweichung ist sicherlich auf Aufladungseffekte aufgrund der niedrigen (elektronischen) Leitfähigkeit des Festelektrolyten zurückzuführen.

Betrachtet man die Versuche zur kathodischen Polarisierung des einkristallinen und des polykristallinen YSZ im Vergleich, so lässt sich in beiden Fällen spektroskopisch eindeutig eine Reduktion des Zirkonium(IV)-oxids nachweisen. Im Fall des YSZ-Einkristalls tritt eine Reduktion nur in geringem Maß und nicht vollständig auf. Als reduzierte Spezies finden sich  $\text{Zr}^{3+}$  und  $\text{Zr}^{1+}$ . Beim polykristallinen Festelektrolyten kommt es zu einer vollständigen Reduktion zu  $\text{Zr}^0$ , offenbar hauptsächlich über die Zwischenstufe  $\text{Zr}^{1+}$ .

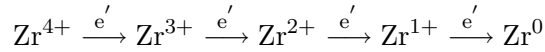
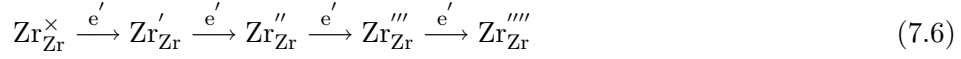
### **Zusammenfassende Diskussion der Versuche zur kathodischen Polarisierung**

Vor diesem Hintergrund lässt sich eine weiter gehende Interpretation der in Kap. 6.7.1 beschriebenen PEEM-Aufnahmen der Reduktionsfronten vornehmen: Die in den PEEM-Bildern hell erscheinenden Bereiche niedriger Austrittsarbeit  $\Phi$  las-



**Abb. 7.11:** *In situ*-Zr 3d-Spektren der kathodischen Polarisation einer porösen Pt-Elektrode ( $p_{\text{Rest}} \approx 10^{-9}$  mbar,  $T \approx 400$  °C). (a) Spektrum vor Beginn des Versuchs (ohne angelegtes Potential), (b) Spektrum nach Ende des Versuchs (max. kathodisches Potential  $V_{\text{WR}} = -1$  V). Die roten Kurven zeigen die Entfaltung nach der Doniach-Sunjič-Funktion, die blaue Kurve ist die Summenkurve.

sen sich eindeutig mit einer oberflächlichen Reduktion des YSZ korrelieren. Die Änderung der Elektronenkonzentration (und damit des elektrochemischen Potentials der Elektronen  $\tilde{\mu}_{e^-}$ ), die im vorliegenden Experiment durch die sukzessive Zersetzung des YSZ gemäß



hervorgerufen wird, aber auch beispielsweise durch Änderungen in der Stöchiometrie eines Materials verursacht werden kann, bewirkt eine lokale Änderung der Austrittsarbeit  $\Phi$ . Diese Änderung geht so weit, dass das YSZ nahezu metallisch reagiert, wie im Photoelektronen-Spektrum an der Ausbildung einer Fermi-Kante, die nahezu dem Fermi-Niveau der Platinelektrode entspricht, abgelesen werden kann. Die Helligkeitszunahme in den PEEM-Bildern (vgl. die Diskussion in Kap. 6.7.1, S. 143) ist also vor allem auf eine erhöhte Zustandsdichte am Fermi-Niveau zurückzuführen, woraus eine Absenkung der Austrittsarbeit resultiert.

Das deutlich unterschiedliche Verhalten der polykristallinen und einkristallinen Probe ist nicht vollkommen geklärt. Während das polykristalline YSZ während des Experiments vollständig (bis zu  $\text{Zr}^0$ -Spezies) reduziert werden kann, bleibt im Fall des YSZ-Einkristalls  $\text{Zr}^{1+}$  die niedrigstvalente Spezies, die gefunden werden kann. Beide Proben sind nach diesen Experimenten sichtbar an der Oberfläche geschwärzt. In einigen Fällen wurden die Proben so stark reduziert, dass das gesamte Volumen geschwärzt wurde und der Kristall sogar zerbrach (bei Einkristallen und Polykristallen). Diese mechanische Instabilität des reduzierten Oxids ist in der Literatur bekannt, Casselton et al. berichten bereits 1971 über



eine starke strukturelle Schwächung des geschwärzten YSZ und führen dies auf Zirkonium-Metallausscheidungen in den Korngrenzen zurück [50]. In den eigenen Experimenten spielt vielleicht auch die unterschiedliche Elektrodenmorphologie (poröse Pt-Paste - aufgedampfte Pt-Mikrostruktur) eine Rolle.

In Schwärzungsexperimenten unter Atmosphärenbedingungen hatten Janek und Korte für einkristalline Proben deutlich höhere Schwärzungsgeschwindigkeiten gefunden als für Polykristalle. Dies wurde auf die Korngrenzen als Barrieren für den Sauerstofftransport zurückgeführt. Eine abschließende Erklärung für dieses konträre Verhalten kann an dieser Stelle nicht gegeben werden; vielleicht nehmen die Reaktionsbedingungen Einfluss auf das Reduktionsverhalten.

Die niedrige Sauerstoffaktivität in der UHV-Kammer ist wahrscheinlich auch dafür verantwortlich, dass  $\text{Zr}^0$ -Spezies bereits bei der eigentlich zu niedrigen Zersetzungsspannung von  $V_{\text{WR}} = -1$  V auftreten. In den entsprechenden PEEM-Experimenten entstehen die Reduktionsfronten sogar bereits bei kathodischen Spannungen von  $V_{\text{WR}} \leq -0,3$  V. Die theoretische Zersetzungsspannung lässt sich gemäß

$$\Delta V_{\text{WR}} = \frac{\Delta G^0}{4F} - \frac{RT}{4F} \cdot \ln a_{\text{O}_2} \quad (7.7)$$

berechnen. Mit  $\Delta G^0 = -970 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$  [51],  $T \approx 650$  K und  $a_{\text{O}_2} \approx 10^{-10}$  erhält man für die Zersetzungsspannung den Wert  $\Delta V_{\text{WR}} \approx -2,22$  V. Hier ist zu bedenken, dass die *effektive* Sauerstoffaktivität an der Dreiphasengrenze, dem Ort der Ein- und Ausbaureaktion, nicht bekannt ist und durch Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid aus dem Restgas ( $p_{\text{CO}} \leq 10^{-10}$  mbar) deutlich niedriger sein kann als der hier angenommene Wert von  $a_{\text{O}_2} \approx 10^{-10}$ . Außerdem wurde bereits bei der

Diskussion der PEEM-Ergebnisse darauf hingewiesen, dass – bedingt durch die Restriktionen des experimentellen Aufbaus – über der Referenzelektrode kein konstanter Sauerstoffpartialdruck herrscht. Bei dem PEEM-Probenhalter war die Referenzelektrode der gleichen Gasatmosphäre (UHV) ausgesetzt wie die Arbeitselektrode. Im Gegensatz dazu musste die Probenrückseite (mit Referenz- und Gegenelektrode) bei den SPEM-Messungen sogar auf ein Aluminium(III)-oxid-Plättchen gepresst werden, wodurch der Gaszutritt zur Elektrode nahezu unterbunden wird. Somit wird es relativ schnell und schon bei niedrigen anodischen Polarisationsspannungen zu einer Reduktion des Festelektrolyten an der Referenzelektrode kommen, so dass bei allen folgenden Experimenten das tatsächliche Potential zwischen Arbeits- und Referenzelektrode nicht dem gemessenen Wert für  $V_{WR}$  entspricht (vgl. die Ausführungen auf S. 135 und Abb. 6.19).

Abschließend soll noch kurz darauf hingewiesen werden, dass sich in der Tat – wie bereits 1966 theoretisch von Douglass und Wagner für die Schwärzung im Volumen abgeleitet [52] – auch für die oberflächliche Reduktion eine scharfe Grenze zwischen oxidiertem und reduziertem Material ausbildet. Der Grund hierfür liegt in der starken Abhängigkeit der elektronischen Leitfähigkeit vom chemischen Potential des Sauerstoffs im Material YSZ (vgl. auch Kap. 2.1):

$$\sigma_{e^-} \propto p_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (7.8)$$

Jede Abnahme des chemischen Potentials des Sauerstoffs im Festelektrolyten (gesteuert über die anliegende Spannung  $V_{WR}$ ) bedingt also eine starke Zunahme der elektronischen Leitfähigkeit, so dass der Gradient des elektrochemischen Potentials der Elektronen in einem sehr schmalen Bereich abfällt. Analog zu Abb. 7.6 zeigt Abb. 7.12 den Potentialverlauf während des Reduktionsexperi-

ments: Zu Beginn (a) befindet sich die Pt/YSZ-Grenzfläche im Gleichgewicht, die Fermi-Niveaus von Metall und Festelektrolyt sind gleich und konstant. Es ist kein äußeres Potential angelegt, und das Zr 3d-Spektrum (in der Abbildung schematisch dargestellt) wird vom  $\text{Zr}^{4+}$ -Peak dominiert.

Wird eine kathodische Spannung angelegt, bildet sich an der Dreiphasengrenze ein Potentialsprung, also eine Differenz im elektrochemischen Potential der Elektronen aus, d. h. eine Erhöhung des chemischen Potentials der Elektronen und gemäß

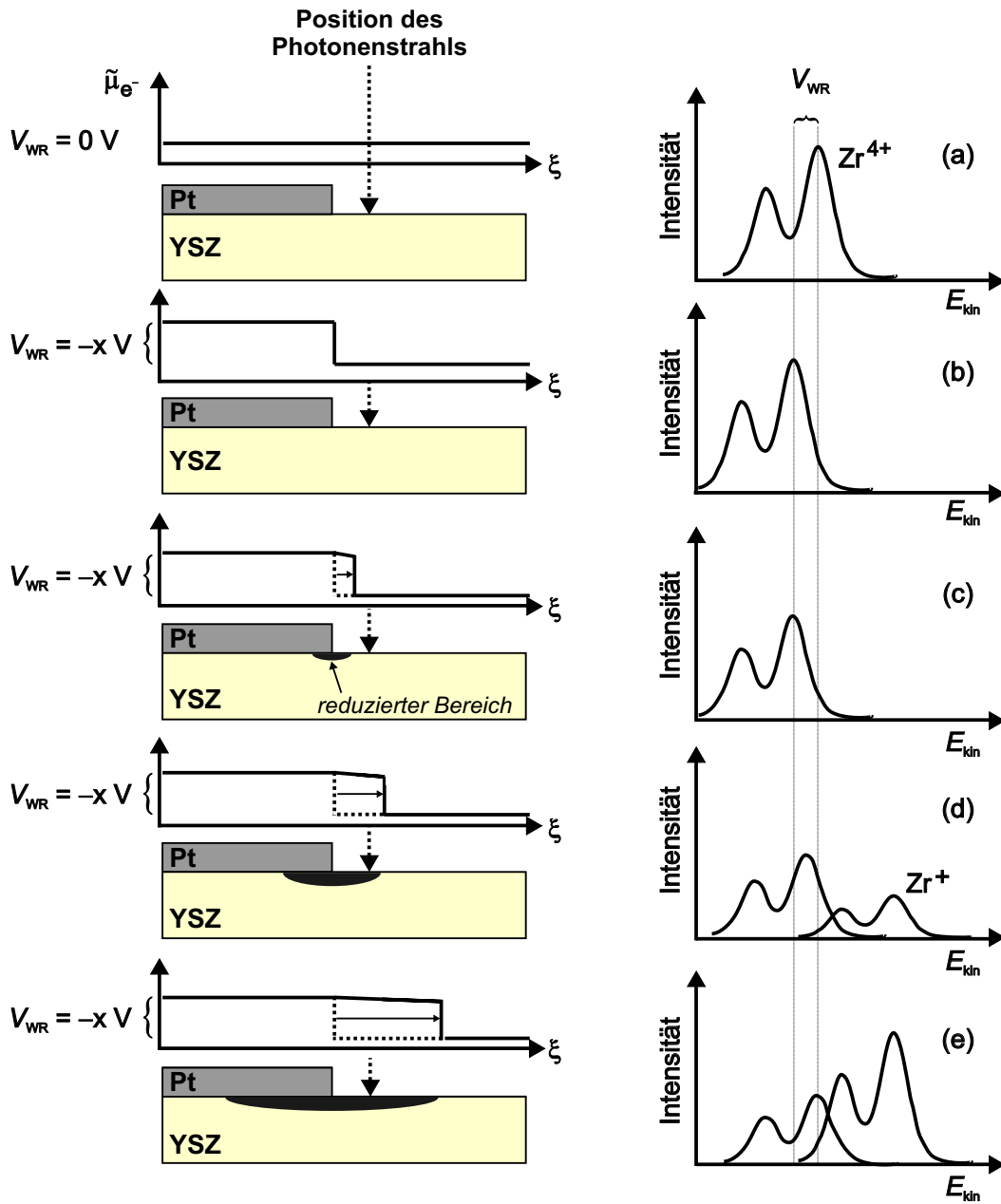
$$\Delta\mu_{\text{O}}(\text{YSZ}) \approx -2\Delta\mu_{\text{e}^-}(\text{YSZ}) \quad (7.9)$$

eine Erniedrigung des chemischen Potentials des Sauerstoffs im YSZ an der Dreiphasengrenze. Bewegt sich die Zone reduzierten Zirkonium(IV)-oxids von der Dreiphasengrenze weg in Richtung Festelektrolyt, verschiebt sich damit auch der Ort des Potentialabfalls an die neue Dreiphasengrenze (reduziertes YSZ/oxidiertes YSZ/Gasphase). Geht man von einer hinreichend hohen elektronischen Leitfähigkeit des reduzierten Materials aus<sup>7</sup>, ist der Potentialabfall über den reduzierten Bereich hinweg gering und findet zum größten Teil an der Front der Reduktionszone statt.

Dadurch wird sich die Elektronenkonzentration in den oberflächennahen Bereichen erhöhen, das YSZ wird (elektronisch) oberflächenleitend, so dass ein elektrischer Kurzschluss zur Pt-Elektrode besteht. Der Potentialabfall findet jetzt zum größten Teil an der neuen Dreiphasengrenze (reduziertes YSZ/oxidiertes YSZ) statt, und eine von der Pt-Elektrode weg gerichtete

---

<sup>7</sup>Diese Annahme ist gerechtfertigt, da die XPS-Spektren wieder vollständig in ihre Ursprungslage zurückkehren, sobald die reduzierte Zone den Punkt der Spektrenaufnahme erreicht.



**Abb. 7.12:** Schematische Darstellung der Potentialverläufe (links) und der Zr 3d-Spektren (rechts) während der kathodischen Polarisation.

Frontbewegung resultiert.

### 7.3.3 Mittels PLD aufgebrachte Elektrode

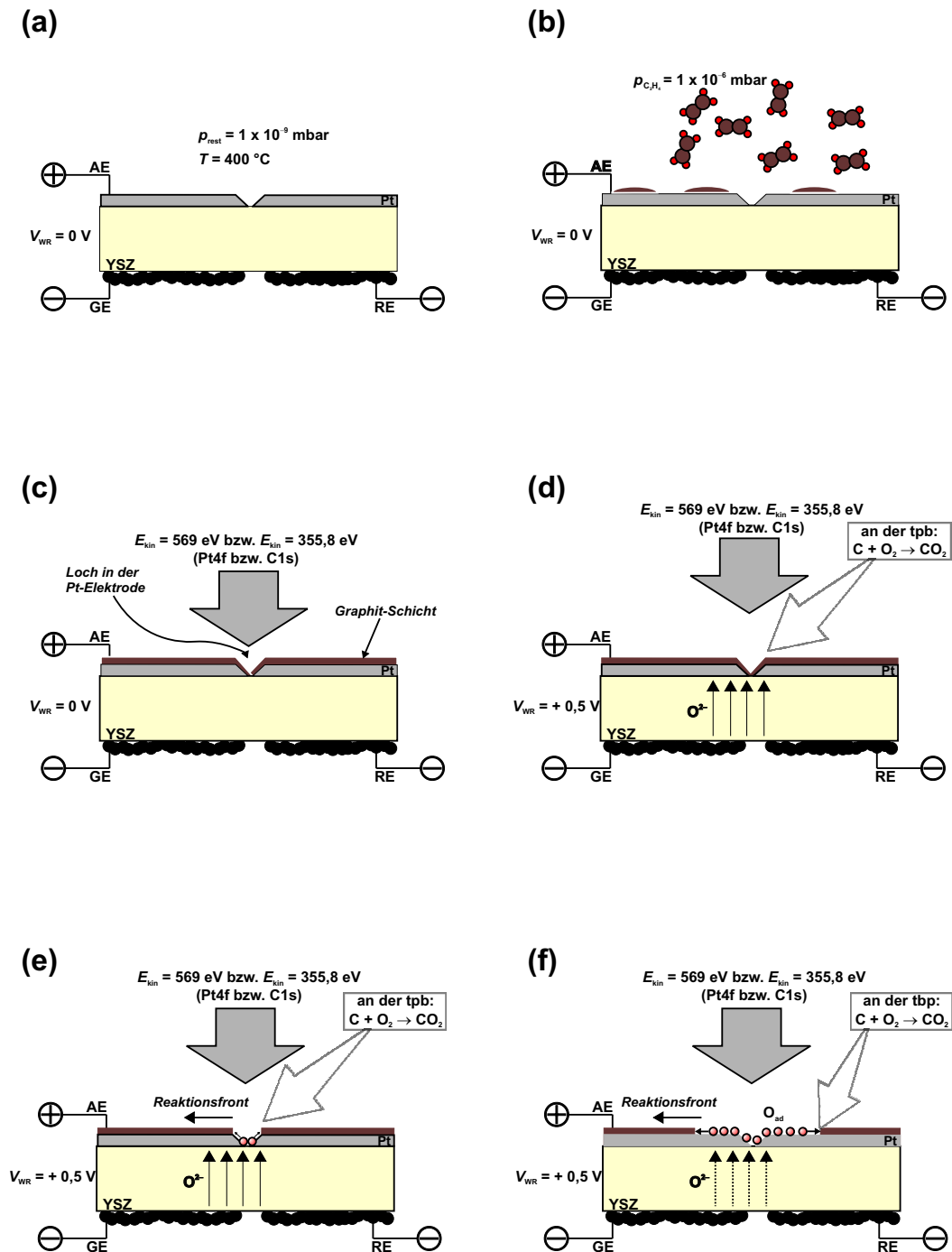
In den vorangegangenen Kapiteln konnte mit Hilfe der XPS-Mikrospektroskopie gezeigt werden, dass bei der anodischen Polarisierung von mikrostrukturierten und porösen Platinelektroden chemisorbierter Sauerstoff gebildet wird. Eine exakte Lokalisierung seines Entstehungsortes ist weder in den PEEM-Experimenten gelungen (vgl. Kapitel 6.6.1 bzw. 6.6.2) noch konnte der abbildende Element-Mapping-Modus des SPEM genutzt werden. Die Gründe hierfür liegen bei den PEEM-Untersuchungen in der Mikro- bzw. Nano-Porosität der verwendeten Elektroden, in deren Fall das PEEM keine hinreichende Ortsauflösung erlaubt. Bei den SPEM-Experimenten konnten zwar O 1s-Spektren vor, während und nach anodischer Polarisierung aufgenommen werden, die Abbildung einer eventuellen diffusiven Verteilung des entstehenden Sauerstoffs ist jedoch nicht gelungen, da hierzu eine zeitlich und örtlich nahezu stationäre Konzentrationsverteilung notwendig ist.

Erst die Methode der gepulsten Laserdeposition (PLD) erlaubt die Herstellung dichter Platinelektroden mit definierter Dreiphasengrenze, auf denen im Photoelektronen-Mikroskop die Beobachtung von Diffusionsfronten möglich ist (vgl. Kapitel 6.6.3). Jedoch reicht die Zeitauflösung des Spektromikroskops an *Elettra* nicht aus, um derart schnelle Bewegungen abzubilden (die Aufnahme eines höher aufgelösten Bildes dauert mehrere Minuten). Aus diesem Grund musste der Umweg über eine Oberflächen*reaktion* gewählt werden, mit Hilfe derer es schließlich gelang, die Oberflächen*diffusion* von Sauerstoff auf Platin abzubilden. Das Prinzip dieses Experiments soll im Folgenden beschrieben

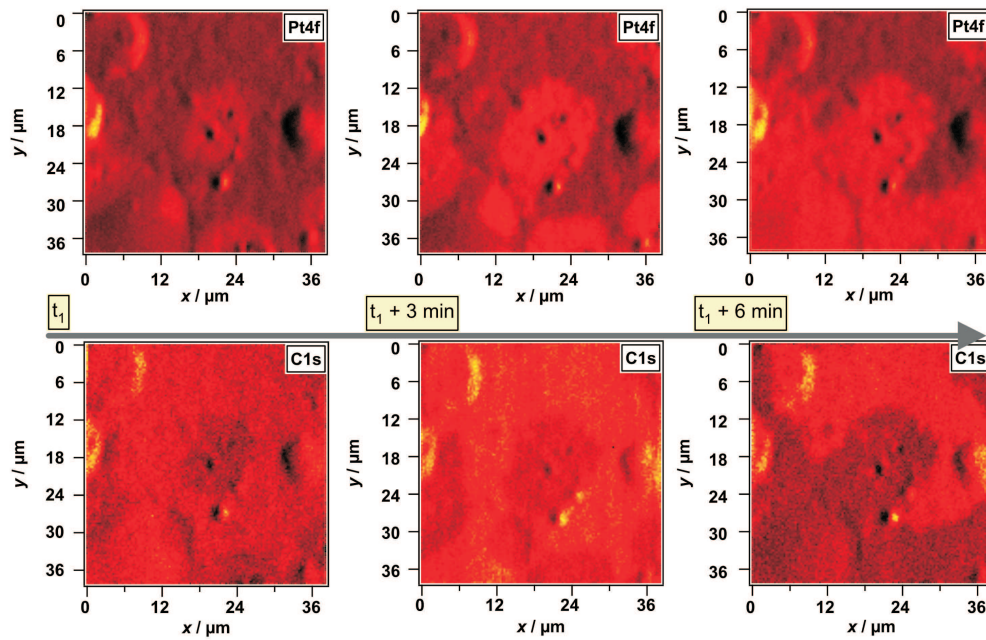
werden, bevor die aufgenommenen Bilder gezeigt und interpretiert werden.

Abb. 7.13 (a) zeigt den prinzipiellen Versuchsaufbau vor Beginn des Experiments, es ist keine Polarisationsspannung angelegt. Nun wird Ethen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) bis zu einem Druck von  $p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1 \cdot 10^{-4}$  mbar in die UHV-Kammer eingelassen, so dass sich auf der Platinelektrode ein dichter Kohlenstofffilm abscheidet (Abb. 7.13 (b)). Der Photonenstrahl wird nun auf eine Dreiphasengrenze gerichtet (beispielsweise an einem bis auf das darunter liegende YSZ reichenden Loch oder auf den Rand der Platinelektrode). Der Elektronenanalysator wird auf die kinetische Energie der Pt 4f- bzw. C 1s-Elektronen eingestellt, und der Bereich um die Dreiphasengrenze herum wird abgerastert (Abb. 7.13 (c)). Wird nun eine anodische Polarisationsspannung an die (mit Graphit belegte) Arbeitselektrode angelegt (Abb. 7.13 (d)), tritt an der Dreiphasengrenze Sauerstoff an die Oberfläche, reagiert mit dem Kohlenstoff zu Kohlenstoffdioxid, und die Oberfläche der Platinelektrode liegt wieder frei. Sukzessive wird nun – ausgehend von der Dreiphasengrenze – der Kohlenstoff durch die Reaktion mit elektrochemisch generiertem Sauerstoff entfernt, d.h. immer größere Teile der Platinelektrode werden wieder dem Photonenstrahl ausgesetzt (Abb. 7.13 (e) und (f)).

Abb. 7.14 zeigt drei Pt 4f- (oben) und die drei korrespondierenden C 1s-Bilder (unten), die während des eben beschriebenen Experiments im Abstand von jeweils drei Minuten aufgenommen worden sind. Das Loch in der Platinelektrode, von dem aus die Reaktion startet, ist als schwarzer Punkt in der Mitte der Bilder zu sehen. Auf den Pt 4f-Bildern repräsentieren helle Bereiche kohlenstofffreie Areale, auf den C 1s-Bildern erscheinen kohlenstoffbedeckte Bereiche hell.



**Abb. 7.13:** Schematische Darstellung des Experiments zur Beobachtung einer Oberflächenreaktion  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  im SPEM. Die Bildfolge zeigt (a) den Zustand vor Beginn des Experiments, (b) die Ethen-Exposition der Pt-Arbeits Elektrode zur Abscheidung eines Kohlenstofffilms, (c) die Ausrichtung des Photonenstrahls auf ein Loch in der Platin-Elektrode (= Dreiphasengrenze), der Elektronendetektor wird auf die kinetische Energie der Pt 4f- bzw. C 1s-Elektronen eingestellt, und die Probenoberfläche wird abgerastert, (d) das Anlegen einer anodischen Polarisationsspannung von  $V_{\text{WR}} = +0,50$  V, (e) den Start der Reaktionsfront an der Dreiphasengrenze (= tpb) und (f) die Ausbreitung der Reaktionsfront auf der Oberfläche. Die aufgenommenen SPEM-Bilder sind in Abb. 7.14 dargestellt.



**Abb. 7.14:** Pt 4f- (oben) und C 1s-Bilder (unten) der Pt-Elektrode (mittels PLD aufgebracht) zu drei verschiedenen Zeitpunkten während anodischer Polarisation. In der Mitte der Bilder ist jeweils als schwarzer Punkt ein Loch in der Elektrode zu erkennen, die vor Beginn dieses Experiments mit einer dünnen Schicht Kohlenstoff belegt worden ist. Bei anodischer Polarisation tritt Sauerstoff durch das Loch an die Oberfläche und reagiert mit dem Kohlenstoff, so dass sich mit zunehmender Pumpzeit radial um das Loch herum der kohlenstofffreie Bereich (hell in den Pt 4f-, dunkel in den C 1s-Bildern) vergrößert.



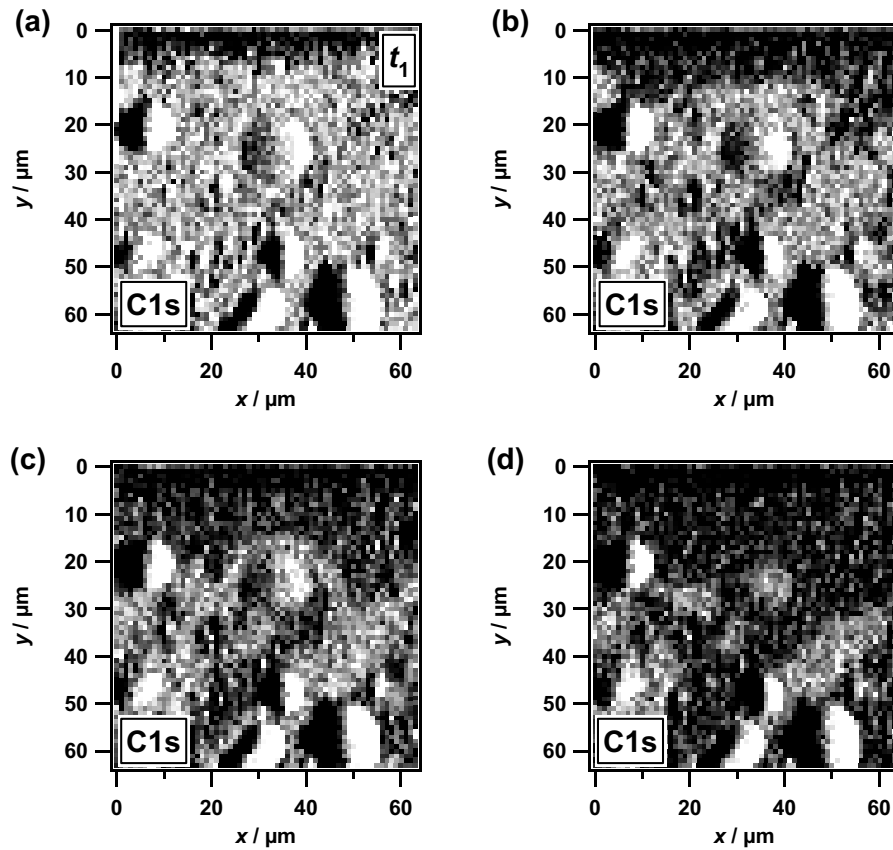
Mit fortschreitender Reaktionszeit vergrößert sich der kohlenstofffreie Bereich um das zentrale Loch in der Elektrode. Am unteren Bildrand erkennt man auf den Platinbildern weitere anwachsende helle Bereiche, die darauf hindeuten, dass auch hier kleinere Löcher in der Elektrode ein Austreten des Sauerstoffs ermöglichen und damit als Startpunkt für die Oberflächenreaktion dienen.

Die SPEM-Bilder (C 1s) in Abb. 7.15 wurden während des gleichen Experiments an einer anderen Stelle der Elektrode, nämlich direkt am Rand zum YSZ, aufgenommen. Auch hier erkennt man mit zunehmender Polarisationszeit eine sukzessive Verdunkelung der C 1s-Bilder, also ein reaktives Entfernen des Kohlenstoffs von der Oberfläche. Da sich während der Präparation offenbar kein scharfer Rand ausgebildet hat, sondern der ca.  $\mu\text{m}$  breite Randbereich viele Löcher aufweist, erkennt man in diesem Fall auch keine scharf abgegrenzten Reaktionsfronten wie in Abb. 7.14.

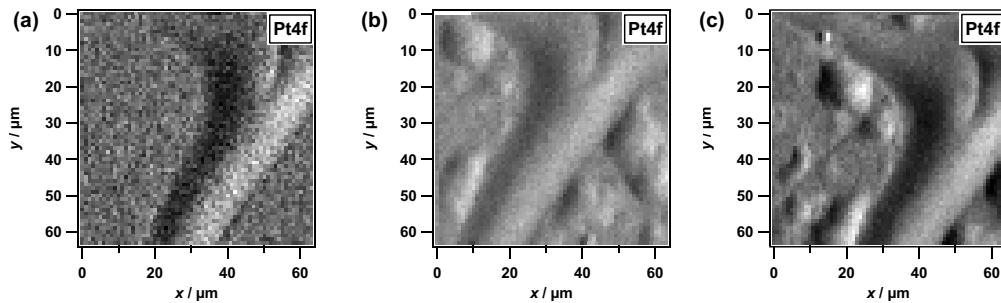
Dass die durch gepulste Laserdeposition aufgebrachte Elektrode dennoch – bis auf vereinzelte Löcher und einen „ausgefranst“ Randbereich – dicht ist, zeigt Abb. 7.16. Die Pt 4f-Bilder wurden zu drei unterschiedlichen Zeitpunkten aufgenommen, zwischen denen jeweils mehrere Polarisationsversuche lagen. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich vermehrt Blasen bilden, offenbar weil sich durch die anodische Polarisierung Sauerstoff-Gasblasen unter der Elektrode bilden und diese dann anheben, da es keine Korngrenzen oder Löcher in der Elektrode gibt, durch die das Gas an die Oberfläche treten kann (vgl. Abb. 7.17).

#### 7.3.4 Abschließende Bemerkungen

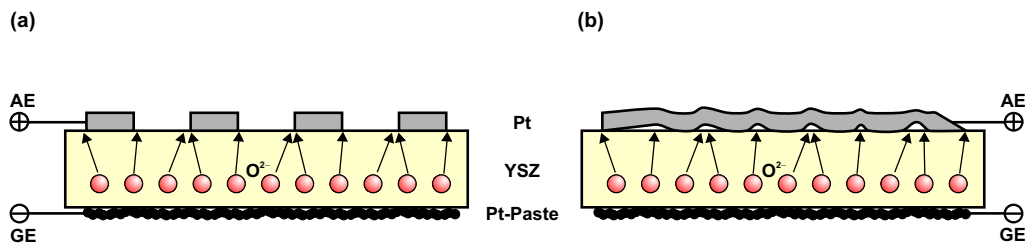
Die in den voranstehenden Kapiteln vorgestellten Ergebnisse zur anodischen Polarisierung zeigen einerseits eindrucksvoll die Möglichkeiten eines Spektro-



**Abb. 7.15:** C 1s-Bilder der Pt-Elektrode (mittels PLD aufgebracht) zu vier verschiedenen Zeitpunkten während anodischer Polarisation. Die Bilder wurden direkt am Rand der Elektrode aufgenommen, so dass am oberen Rand als schmaler dunkler Streifen YSZ erscheint. Vor Beginn dieses Experiments ist die Elektrode mit einer dünnen Schicht Kohlenstoff belegt worden. Bei anodischer Polarisation tritt Sauerstoff am Rand der Elektrode an die Oberfläche und reagiert mit dem Kohlenstoff, so dass der Randbereich mit zunehmender Pumpzeit dunkler, d. h. von Kohlenstoff befreit wird.



**Abb. 7.16:** Pt 4f-Bilder der mittels PLD aufgetragenen Platinelektrode zu drei unterschiedlichen Zeitpunkten. Zwischen der Aufnahme dieser Bilder wurde die Elektrode jeweils mehrere Minuten anodisch polarisiert. Man erkennt, dass sich Blasen bilden, weil die Elektrode durch sich darunter sammelndes Gas angehoben wird. Die Bilder wurden mit einer unterschiedlichen Schrittweite gerastert.



**Abb. 7.17:** Schematische Darstellung des Sauerstoffdurchtritts für eine mikrostrukturierte oder poröse (a) und eine dichte Platinelektrode (b). Im Fall der dichten Elektrode sammelt sich Sauerstoff zwischen Festelektrolyt und Elektrode und hebt die Elektrode an, so dass von oben betrachtet Blasen entstehen.

mikroskops zur eingehenden Untersuchung elektrochemischer Fragestellungen wie in diesem Fall der elektrochemischen Bildung von Sauerstoff an der Pt/YSZ-Phasengrenze. Andererseits machen die Experimente auch die starke Abhängigkeit von der Mikrostruktur der untersuchten Probe deutlich: Während im Fall der porösen und mikrostrukturierten Probe die Identifizierung des elektrochemisch generierten Sauerstoffs über die spektrale Untersuchung gelingt, eröffnen erst dichte (mittels PLD präparierte) Elektroden die Möglichkeit der mikroskopischen *in situ*-Beobachtung von Reaktionsfronten auf der Platinoberfläche.

Alle Experimente zur anodischen Polarisation zeigen (sowohl bei der porösen als auch bei der mikrostrukturierten Elektrode) die Bildung chemisorbierten Sauerstoffs (Bindungsenergie  $E_B = 530,4$  eV), ein Ergebnis, das im Widerspruch zur bisher einzigen in der Literatur bekannten XPS-Untersuchung an polarisierten Pt/YSZ-Elektroden steht (vgl. auch Kap. 7.2 und Ref. [11]), bei der eine *backspillover*-Sauerstoffspezies bei einer Bindungsenergie von  $E_B = 528,8$  eV gefunden worden ist. Dieser Befund konnte bei keinem der vorliegenden Experimente bestätigt werden. Eine abschließende Erklärung für diese Diskrepanz, die aufgrund ihrer Größe ( $\Delta E = 1,6$  eV) sicher nicht nur auf die Verwendung unterschiedlicher Proben und Analysetechniken (integratives bzw. in den vorliegenden Experimenten orts aufgelöstes XPS) zurückzuführen ist, kann an dieser Stelle nicht gegeben werden.

Mit Hilfe orts aufgelöster Messungen war es erstmals möglich, eine elektrochemisch gesteuerte Oberflächenreaktion auf der dichten Platinelektrode abzubilden. Damit konnte indirekt nachgewiesen werden, dass die Dreiphasengrenze Pt/YSZ/Gasphase tatsächlich der Ort des Sauerstoffausbaus während der an-

odischen Polarisierung ist. Dieser indirekte Weg musste gewählt werden, da – im Gegensatz zum PEEM (vgl. Kap. 6.6.3) – die Zeitauflösung des SPEM nicht ausreicht, um Sauerstoff-Diffusionsfronten direkt abzubilden.



## Literatur zu Kapitel 7

- [1] A. Jablonski, C. J. Powell, *Relationships between electron inelastic mean free paths, effective attenuation lengths, and mean escape depth*, J. Electron Spectrosc. **100** (1999) 137-160
- [2] H. Hertz, *Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*, Ann. Phys. Chem. **31** (1887) 983-1000
- [3] A. Einstein, *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Ann. Phys. **17** (1905) 132-148
- [4] M. Born, *Albert Einstein und das Lichtquantum*, Naturwiss. **42** (1955) 425-431
- [5] W. Göpel, Chr. Ziegler, *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart/Leipzig 1994
- [6] H. Kuzmany, *Festkörperspektroskopie - Eine Einführung*, Springer-Verlag, Berlin 1989
- [7] M. Cardona, L. Ley, *Photoemission in Solids I (General Principles)*, Springer-Verlag, Berlin 1978
- [8] D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis (Volume 1 - Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy)*, John Wiley & Sons, Chichester 1990

- 
- [9] M. Rösch, *Spektroskopie an Silberelektroden auf yttriumstabilisiertem Zirkonoxid*, Dissertation, Universität Tübingen 2001
- [10] S. Günther, A. Kolmakov, J. Kovac, M. Kiskinova, *Artefact formation in scanning photoelectron emission microscopy*, *Ultramicroscopy* **75** (1998) 35-51
- [11] S. Ladas, S. Kennou, S. Bebelis, C. G. Vayenas, *Origin of Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity*, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 8845-8848
- [12] F. J. Williams, A. Palermo, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, *The Origin of Electrochemical Promotion in Heterogeneous Catalysis: Photoelectron Spectroscopy of Solid State Electrochemical Cells*, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 615-621
- [13] R. M. Lambert, F. Williams, A. Palermo, M. S. Tikhov, *Modelling alkali promotion in heterogeneous catalysis: in situ electrochemical control of catalytic reactions*, *Topics in Catalysis* **13** (2000) 91-98
- [14] F. J. Williams, A. Palermo, M. S. Tikhov, R. M. Lambert, *Mechanism of alkali promotion in heterogeneous catalysis under realistic conditions: application of electron spectroscopy and electrochemical promotion to the reduction of NO by CO and by propene over rhodium*, *Surf. Sci.* **482-485** (2001) 177-182
- [15] U. Vohrer, *Elektronenspektroskopie an freien Oberflächen und Elektroden von stabilisiertem ZrO<sub>2</sub>*, Dissertation, Universität Tübingen 1992
- [16] L. R. Velho, R. W. Bartlett, *Diffusivity and Solubility of Oxygen in Platinum and Pt-Ni Alloys*, *Metall. Trans.* **3** (1972) 65-72



- 
- [17] H. H. Podgurski, F. N. Davis, *The Solubility of Oxygen in Silver and the Thermodynamics of the Internal Oxidation of a Silver-Copper Alloy*, T. Metall. Soc. Aime **230** (1964) 731-735
- [18] C. A. Cavalca, G. Larsen, C. G. Vayenas, G. L. Haller, *Electrochemical Modification of CH<sub>3</sub>OH Oxidation Selectivity and Activity on a Pt Single-Pellet Catalytic Reactor*, J. Phys. Chem. **97** (1993) 6115-6119
- [19] S. Bebelis, C. G. Vayenas, *Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity (6. Ethylene Epoxidation on Ag Deposited on Stabilized ZrO<sub>2</sub>)*, J. Catal. **138** (1992) 588-610
- [20] W. M. H. Sachtler, *The Mechanism of the Catalytic Oxidation of Some Organic Molecules*, Catalysis Rev. **4** (1970) 27-52
- [21] J. H. Lunsford, *ESR of Adsorbed Oxygen Species*, Catalysis Rev. **8** (1973) 135-157
- [22] R. W. Joyner, M. W. Roberts, *A Study of the Adsorption of Oxygen on Silver at High Pressure by Electron Spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **60** (1979) 459-462
- [23] T. Arakawa, A. Saito, J. Shiokawa, *Surface Study of a Ag Electrode on a Solid Electrolyte Used as Oxygen Sensor*, Appl. Surf. Sci. **16** (1983) 365-372
- [24] R. M. Lambert, I. R. Harkness, I. V. Yentekakis, C. G. Vayenas, *Electrochemical Promotion in Emission Control Catalysis*, Ionics **1** (1995) 29-31
- [25] R. M. Lambert, M. Tikhov, A. Palermo, I. V. Yentekakis, C. G. Vayenas, *Electrochemical Promotion of Environmentally Important Catalytic Reactions*, Ionics **1** (1995) 366-376

- [26] O. A. Marina, I. V. Yentekakis, C. G. Vayenas, A. Palermo, R. M. Lambert, *In Situ Controlled Promotion of Catalyst Surfaces via NEMCA: The Effect of Na on the Pt-Catalyzed NO Reduction by H<sub>2</sub>*, J. Catal. **166** (1997) 218-228
- [27] I. R. Harkness, R. M. Lambert, *Electrochemical Promotion of the NO + Ethylene Reaction over Platinum*, J. Catal. **152** (1995) 211-214
- [28] I. R. Harkness, C. Hardacre, R. M. Lambert, I. V. Yentekakis, C. G. Vayenas, *Ethylene Oxidation over Platinum: In Situ Electrochemically Controlled Promotion Using Na- $\beta$  Alumina and Studies with a Pt(111)/Na Model Catalyst*, J. Catal. **160** (1996) 19-26
- [29] T. Arakawa, A. Saito, J. Shiokawa, *XPS for in situ Observation of an Ag Electrode on a Solid Electrolyte Used as Oxygen Sensor*, Chem. Phys. Lett. **94(3)** (1983) 250-252
- [30] S. W. Gaarenstroom, N. Winograd, *Initial and final state effects in the ESCA spectra of cadmium and silver oxides*, J. Phys. Chem. **67** (1977) 3500-3506
- [31] W. Zipprich, H.-D. Wiemhöfer, U. Vohrer, W. Göpel, *In-Situ Photoelectron-Spectroscopy of Oxygen Electrodes on Stabilised Zirconia*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **99** (1995) 1406-1413
- [32] S. Doniach, M. Šunjić, *Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals*, J. Phys. C **3** (1970) 285-291
- [33] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie 1992
- [34] H. P. Bonzel, A. M. Franken, G. Pirug, *The Segregation and Oxidation of Silicon on Pt(111), or: The Question of the „Platinum Oxide“*, Surf. Sci. **104** (1981) 625-642

- 
- [35] J. L. Gland, *Molecular and Atomic Adsorption of Oxygen on the Pt(111) and Pt(S)-12(111)×(111) Surfaces*, Surf. Sci. **93** (1980) 487-514
- [36] P. R. Norton, *An Investigation of the Adsorption of Oxygen and Oxygen Containing Species on Platinum by Photoelectron Spectroscopy*, Surf. Sci. **47** (1975) 98-114
- [37] C. Puglia, A. Nilsson, B. Hernnäs, O. Karis, P. Bennich, N. Mårtensson, *Physisorbed, chemisorbed and dissociated O<sub>2</sub> on Pt(111) studied by different core level spectroscopy methods*, Surf. Sci. **342** (1995) 119-133
- [38] P. R. Norton, J. A. Daniels, T. E. Jackman, *Absolute Coverages of CO and O on Pt(111); Comparison of Saturation CO Coverages on Pt(100), (110) and (111) Surfaces*, Surf. Sci. **122** (1982) L593-L600
- [39] N. A. Saliba, Y. L. Trasi, C. Panja, B. E. Koel, *Oxidation of Pt(111) by Ozone (O<sub>3</sub>) under UHV Conditions*, Surf. Sci. **419** (1999) 79-88
- [40] N. Mårtensson, A. Nilsson, *High-Resolution Core-Level Photoelectron Spectroscopy of Surfaces and Adsorbates* in: W. Eberhardt (ed.), *Application of Synchrotron Radiation, Springer Series of Surface Science* **35**, Berlin 1995, 65-126
- [41] G. N. Derry, P. N. Ross, *High Coverage States of Oxygen Adsorbed on Pt(100) and Pt(111) Surfaces*, Surf. Sci. **140** (1984) 165-180
- [42] M. Kordesch, *Photoelectron Emission Microscopy and Related Techniques for In Situ Real-Time Surface Studies*, in: *In Situ Real-Time Characterization of Thin Films*, edited by O. Auciello and Alan R. Krauss, John Wiley & Sons, New York 2001, S. 217 ff.

- [43] S. Günther, B. Kaulich, L. Gregoratti, M. Kiskinova, *Photoelectron Microscopy and Application in Surface and Materials Science*, Progress in Surface Science **70** (2002) 187-260
- [44] M. Peuckert, H. P. Bonzel, *Characterization of Oxidized Platinum Surfaces by X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Surf. Sci. **145** (1984) 239-259
- [45] J. F. Lang, R. I. Masel, *An XPS Study of Nitric Oxide, Carbon Monoxide and Oxygen Adsorption on Pt(210)*, Surf. Sci. **167** (1986) 261-270
- [46] C. O. De Gonzáles, E. A. García, *An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Surface Oxidation of Zirconium*, Surf. Sci. **193** (1988) 305-320
- [47] F. Parmigiani, L. E. Depero, L. Sangaletti, G. Samoggia, *An XPS Study of Yttria-Stabilized Zirconia Single Crystals*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **63** (1993) 1-10
- [48] D. D. Sarma, C. N. R. Rao, *XPES Studies of Oxides of Second and Third-Row Transition Metals Including Rare Earths*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **20** (1980) 25-45
- [49] R. Nyholm, N. Mårtensson, *Core Level Binding Energies for the Elements Zr – Te ( $Z = 40 - 52$ )*, J. Phys. C: Solid State Physics **13** (1980) L279-L284
- [50] R. E. W. Casselton, J. Penny, M. J. Reynolds, *Structural Consequences of Blackening in Yttria-stabilized Zirconia*, Trans. J. Brit. Ceram. Soc. **76**(3) (1971) 115-120
- [51] O. Kubaschewski, C. B. Alcock, P. J. Spencer, *Materials Thermochemistry*, Pergamon Press Oxford, 1993

- 
- [52] D. L. Douglass, C. Wagner, *The Oxidation of Oxygen-Deficient Zirconia and Its Relationship to the Oxidation of Zirconium*, J. Electrochem. Soc. **113** (1966) 671-676



## 8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde mit Hilfe *in situ*-mikrospektroskopischer Methoden die Dreiphasengrenze Platin/YSZ/Gasphase untersucht. Dieses in der Elektrochemie intensiv untersuchte System zeigt bei anodischer Polarisierung der katalytisch aktiven Elektrode den so genannten NEMCA-Effekt: Die katalytische Aktivität steigt nicht-faradayisch um das bis zu  $10^5$ -fache. Dies wird von Vayenas auf die Bildung einer backspillover-Sauerstoffspezies  $O^{\delta-}$  zurückgeführt, die bei der Polarisierung an der Dreiphasengrenze gebildet wird und sich dann diffusiv auf die Elektrodenoberfläche ausbreitet.

Unter den umfangreichen Arbeiten in der Literatur, die sich zum größten Teil der elektrochemischen Charakterisierung des Systems mit Hilfe von Zykelvoltammetrie, Impedanzspektroskopie und DC-Messungen widmen, existieren keine örtlich aufgelöste *in situ*-Beobachtungen des Polarisationsverhaltens von Pt/YSZ-Elektroden. Hier setzen die eigenen Experimente an.

Es wurden drei verschiedene Platinelektrodentypen untersucht: poröse Pasten auf polykristallinem YSZ (von Prof. Vayenas zur Verfügung gestellt), mikrostrukturierte Elektroden auf einkristallinem YSZ und mittels gepulster Laserdeposition (PLD) aufgebrachte, dichte Elektroden auf YSZ(111).

Zunächst wurden die porösen und mikrostrukturierten Elektroden mit Hilfe der Zyklovoltammetrie elektrochemisch charakterisiert. Die Ergebnisse decken sich in beiden Fällen mit den in der Literatur bekannten Zyklovoltammogrammen. Auffällig ist das Fehlen eines anodischen Peaks, der auf die Sauerstoff-Ausbaureaktion aus dem YSZ-Gitter zurückzuführen wäre. Hieraus muss geschlossen werden, dass sich schneller ein stationäres Adsorptions-/Desorptionsgleichgewicht mit der Gasphase einstellt, als dies während der anodischen Polarisation der Fall ist. Die Austauschstromdichten liegen mit  $I_0 = 1,5 \cdot 10^{-5}$  A ( $T = 673$  K) für die poröse Elektrode knapp eine Größenordnung über den Literaturwerten. Bei den mikrostrukturierten Elektroden, deren Dreiphasengrenze mit  $1,85$  m/cm<sup>2</sup> um einen Faktor 50 kürzer ist als die der porösen Elektrode, ergibt sich eine Austauschstromdichte von  $I_0 = 8,2 \cdot 10^{-6}$  A ( $T = 673$  K). Die gemessenen Abhängigkeiten vom Sauerstoffpartialdruck, von der Durchlaufgeschwindigkeit und der Temperatur lassen keine eindeutigen Schlüsse auf den Reaktionsmechanismus des Sauerstoffein- und -ausbaus zu. Am wahrscheinlichsten scheint eine Mischung aus irreversibler Reaktion und adsorptionskontrollierter Reaktion mit einem irreversiblen Ladungstransfer-Schritt.

Die Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie wurde eingesetzt, um die Sauerstoffdiffusion auf der Platinoberfläche *in situ* bei anodischer Polarisation abzubilden. Sowohl an porösen als auch an mikrostrukturierten Elektroden, die mit Hilfe der Rasterelektronen-Mikroskopie als nanoporös charakterisiert wurden, kommt es zu einer homogenen Verdunkelung der Platinelektrode, wenn anodische Spannungen von  $+ 0,1$  V  $< V_{WR} < + 1,1$  V angelegt werden. Die zeitliche Auflösung reicht in diesen Fällen nicht aus, um Konzentrationsgradienten auf den wenige Mikrometer bis einige Nanometer großen Platinkristalliten zu sehen. Erst die mittels PLD aufgetragenen Elektroden



lassen eine Beobachtung solcher Diffusionsfronten zu. Aus diesen Experimenten konnte ein Oberflächendiffusionskoeffizient von Sauerstoff auf Platin von  $D_{\text{O}} \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  ermittelt werden. Die in der Literatur bekannten Werte liegen um etwa zwei bis vier Größenordnungen unter diesem Wert; die genaue Ursache für diese Diskrepanz ist noch unklar. Hier sind sicher weitere Messungen notwendig, um den Einfluss von Defekten der Platinschicht zu reduzieren.

Die kathodische Polarisation aller Pt/YSZ-Systeme zeigt eine deutliche Veränderung am Festelektrolyten. Im PEEM kann bei angelegten Spannungen von  $-1,0 \text{ V} < V_{\text{WR}} < -0,3 \text{ V}$  eine Aufhellung des YSZ in Form von Fronten, die an der Dreiphasengrenze starten, beobachtet werden. Diese Aufhellung entspricht einer Erniedrigung der Austrittsarbeit, die im Fall des YSZ auf eine oberflächliche Erhöhung der Elektronenkonzentration zurückgeführt werden kann. Es handelt sich hierbei um das Phänomen der elektrochemischen Schwärzung des YSZ, wie die XPS-Spektroskopie belegt.

Die örtlich hochauflösende Raster-Photoelektronen-Spektroskopie schließlich liefert Informationen über die chemische Identität der bei anodischer Polarisation gebildeten Sauerstoffspezies und des bei kathodischen Spannungen auftretenden geschwärzten Materials. Bei der porösen und mikrostrukturierten Elektrode konnte die gebildete Sauerstoffspezies als chemisorbierter Sauerstoff (bei einer Bindungsenergie von  $E_{\text{B}} = 530,4 \text{ eV}$ ) identifiziert werden. Bei hohen Sauerstoffbedeckungen wird ein zweiter Adsorptionsplatz bei geringfügig niedrigerer Bindungsenergie ( $E_{\text{B}} = 530,0 \text{ eV}$ ) populiert. An den dichten Elektroden konnte für die Oberflächenreaktion  $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  gezeigt werden, dass der Sauerstoffabbau an der Dreiphasengrenze stattfindet und der Sauerstoff sich diffusiv auf der Oberfläche ausbreitet. Hierzu wurde der abbilden-

de Modus („element mapping“) des Raster-Photoelektronen-Mikroskops genutzt.

Das geschwärzte YSZ-Material konnte als reduziertes Zirkonium(IV)-oxid identifiziert werden. Bei polykristallinem YSZ kommt es bei kathodischer Polarisation zur Bildung der reduzierten Komponenten  $\text{Zr}^0$ , offenbar hauptsächlich über die Zwischenstufe  $\text{Zr}^{1+}$ . Bei einkristallinem Material finden sich als reduzierte Spezies  $\text{Zr}^{3+}$  und  $\text{Zr}^{1+}$ , die Reduktion findet hier nur in geringem Maß und nicht vollständig statt.

Die gepulste Laserdeposition bietet die Möglichkeit, nahezu beliebige Elektrodenmaterialien auf einem Substrat abzuscheiden. Hier eröffnen sich zahlreiche Perspektiven für eine Fortführung der hier vorliegenden Arbeiten. Neben Metallen spielen auch oxidische Materialien in der heterogenen Katalyse eine große Rolle. Die Untersuchung von binären Oxiden, deren Kation einen Valenzwechsel vollziehen kann, ist hier besonders interessant, da auch in diesem Fall die Aktivität eines Katalysators elektrochemisch gesteuert werden könnte.

Wiederum bieten sich die in dieser Arbeit verwendeten Methoden der Photoelektronen-Mikroskopie zur Untersuchung an: PEEM zur qualitativen *in situ* Untersuchung der lokalen Änderung der Elektronenkonzentrationen bzw. der Austrittsarbeit und SPEM zur chemischen Charakterisierung und *in situ* Abbildung der Vorgänge an der Katalysatoroberfläche. Erste orientierende Untersuchungen an Eisenoxid-Elektroden haben gezeigt, dass ein gezielter Valenzwechsel im Prinzip möglich ist. Die Untersuchung ternärer Oxide (Perowskite), die als Kathodenmaterialien in Brennstoffzellen eine große Rolle spielen, stellt dann die logische Fortsetzung dieser Arbeiten dar.

**Teile dieser Arbeit wurden bereits in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht:**

B. Luerssen, S. Günther, H. Marbach, M. Kiskinova, J. Janek, R. Imbihl, *Photoelectron spectromicroscopy of electrochemically induced oxygen spillover at the Pt/YSZ interface*, Chem. Phys. Lett. **316(5-6)** (2000) 331-335

J. Janek, M. Rohnke, B. Luerssen, R. Imbihl, *Promotion of catalytic reactions by electrochemical polarization*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2(9)** (2000) 1935-1941

B. Luerssen, J. Janek, R. Imbihl, *Electrocatalysis on Pt/YSZ electrodes*, Solid State Ionics **141** (2001) 701-707

B. Luerssen, J. Janek, S. Günther, M. Kiskinova, R. Imbihl, *Microspectroscopy at a moving reduction front in zirconia solid electrolyte*, Phys. Chem. Chem. Phys. **4(12)** (2002) 2673-2679



## 9 Verzeichnis der Symbole und Abkürzungen

$\alpha$	NEMCA-Koeffizient
$\Gamma_i$	adsorbierte Stoffmenge der Spezies i
$\delta+, \delta-$	positive bzw. negative Partialladung
$\eta$	Überspannung
$\eta_C$	Konzentrationsüberspannung
$\eta_D$	Durchtrittsüberspannung
$\vartheta$	Temperatur in °C
$\vartheta_i$	Bedeckungsgrad der Spezies i
$\Lambda$	NEMCA-Verstärkungsfaktor
$\mu_i$	chemisches Potential der Komponente i
$\nabla\mu_i$	Gradient des chemischen Potentials der Komponente i
$\tilde{\mu}_i$	elektrochemisches Potential der Komponente i
$\nu$	Frequenz
$\sigma$	spezifische elektrische Leitfähigkeit
$\varphi$	inneres oder Galvani-Potential
$\Phi$	Austrittsarbeit
$\chi$	Oberflächenpotential

---

$\psi$	äußeres Potential
$a_i$	Aktivität der Komponente i
$c_i$	Konzentration der Komponente i
$C$	Kapazität
$\tilde{D}$	Fickscher Diffusionskoeffizient
$D_O$	Oberflächendiffusionskoeffizient von Sauerstoff
$e$	Elementarladung
$E$	Energie
$E_A$	Aktivierungsenergie
$E_B$	Bindungsenergie
$E_F$	Fermi-Energie
$E_{\text{kin}}$	kinetische Energie
$E_P$	Peakpotential
$E_{\text{vac}}$	Energie des Vakuumniveaus
$E_\infty$	Energieniveau im Unendlichen
$F$	Faraday-Konstante
$\Delta G$	freie Reaktionsenthalpie
$h$	Plancksches Wirkungsquantum
$\Delta H_{\text{ads}}$	Adsorptionsenthalpie
$I$	Stromstärke
$I_P$	Peakstrom
$\vec{j}_i$	Fluss der Spezies i
$J$	Fluss
$k$	Geschwindigkeitskonstante
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$L(E)$	energieabhängige mittlere freie Weglänge

---

$n$	Ladungszahl
$p_i$	Partialdruck der Komponente i
$P$	Wahrscheinlichkeit
$Q$	Ladung
$\langle r^2 \rangle$	mittleres Verschiebungsquadrat
$R$	allgemeine Gaskonstante
$\Delta S$	Reaktionsentropie
$t$	Zeit
$t_i$	Überführungszahl der Komponente i
$T$	absolute Temperatur in K
$U$	Spannung
$v$	Durchlaufgeschwindigkeit
$V_{\text{WR}}$	zwischen Arbeits- und Referenzelektrode angelegte Spannung
$A$	Fläche
$\ell$	Abstand
$x, y, z$	Raumkoordinaten
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
CV	Zyklovoltammetrie
NEMCA	<b>n</b> on-Faradaic <b>e</b> lectrochemical <b>m</b> odification of <b>c</b> atalytic <b>a</b> ctivity
PEEM	Photoelektronen-Emissions-Mikroskopie
PLD	gepulste Laserdeposition
REM	Raster-Elektronen-Mikroskopie
SPEM	Raster-Photoelektronen-Mikroskopie

UHV	Ultrahochvakuum
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1998 bis Dezember 1999 am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover und von Januar 2000 bis Juli 2003 am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Gießen angefertigt.

Prof. Dr. Jürgen Janek möchte ich aufrichtig für die Betreuung dieser Arbeit, sein stetes Interesse und seine Diskussionsbereitschaft danken.

Prof. Dr. Ronald Imbuhl danke ich herzlich für die Einführung in diese interessante Themenstellung, für die Betreuung des ersten Teils dieser Arbeit und die gute Zusammenarbeit auch nach meinem Wechsel nach Gießen.

Prof. Dr. Herbert Over danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Dr. Sebastian Günther danke ich für seine unschätzbare Hilfe vor, während und nach den Messzeiten am Synchrotron in Trieste. Sein unermüdliches Engagement sind mir stets ein Ansporn - nicht nur während der gemeinsamen Nachtschichten. Ohne ihn und die Triester Kollegen, Prof. Dr. Maya Kiskinova und Dr. Luca Gregoratti, wären die SPEM-Messungen nicht möglich gewesen. Tante grazie!

Allen Kolleginnen und Kollegen an den Instituten in Hannover und Gießen möchte ich herzlich für Ihre Unterstützung und Hilfe danken. Stellvertretend für alle Mitarbeiter der Werkstätten möchte ich Herrn Buchwald, Herrn Heidt und Herrn Weigand Dank sagen. Auch Frau K. Majoni danke ich für ihre Unterstützung - nicht nur in beruflicher Hinsicht.

Großen Dank schulde ich Dr. Götz Langer, der mich als erster mit den Tücken der Festkörperelektrochemie vertraut gemacht und mir stets auch noch das letzte Hindernis vor dem Ziel (experimentell wie theoretisch) zu umschiffen half, und Dr. Roderich Röttger und Dr. Sybille Smolin - wer hat es jetzt am schwersten?

Marcus und seiner Frau Iris danke ich für drei Jahre tiefer Freundschaft, mögen es noch viele weitere werden - basta!

Einen lieben Dank an Monika für ihre so hilfreiche Souveränität in allen Lebenslagen ... und natürlich fürs Korrekturlesen. An ihrer Zuverlässigkeit und Gelassenheit möchte ich mir ein Beispiel nehmen.

Sandra und Olaf - fast zwanzig Jahre engster Freundschaft, auch wenn wir uns mal einige Monate nicht sehen, was gegen Ende dieser Arbeit leider häufiger vorkam. Oliver danke ich für Runden durch den Park und so vieles mehr. Birte und er haben mir durch eine schwere Zeit geholfen, nicht zuletzt dadurch, dass sie immer die entscheidenden Fragen stellen und mir die Angst vor der Antwort nehmen.

Zuletzt - nein, zuallererst gilt mein unbeschreiblicher Dank meinen Eltern, die immer zu mir halten.

# Lebenslauf

Name:	Bjoern Luerßen
Anschrift:	Eichgärtenallee 104 35394 Gießen
Geburtsdatum:	9. Juli 1972
Geburtsort:	Gehrden
Familienstand:	ledig
Eltern:	Dr. med. Bernd Luerßen Marlies Luerßen, geb. Wiegmann

## Schulausbildung

1979 – 1982	Grundschule Lohnde
1982 – 1984	Orientierungsstufe Birkenstraße, Hannover
1984 – 1991	Ratsgymnasium Hannover (Abschluss: Allgemeine Hochschulreife)

## Bundeswehr

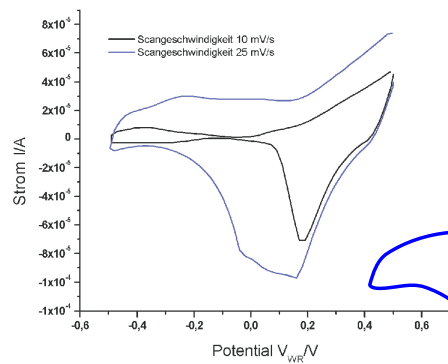
1991 – 1992	Fernmeldekompanie, Wehrbereichskommando II, Hannover
-------------	--

## Studium

10/1992 – 09/1994	Grundstudium Chemie, Universität Hannover
09/1994	Vordiplom
10/1994 – 05/1997	Hauptstudium Chemie, Universität Hannover
05/1997 – 11/1997	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover zum Thema „ <i>Die Bewegung von Platin in Cobaltoxid im Sauerstoffpotentialgradienten</i> “

## Dissertation

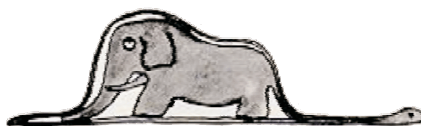
01/1998 – 07/2003	Arbeiten für die Dissertation
01/1998 – 11/1999	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Hannover
seit 01/2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität Gießen



*Les derniers mots...*

*“Les grandes personnes  
ne comprennent jamais rien  
toutes seules, et c’est fatigant,  
pour les enfants, de toujours et  
toujours leur donner des explications.”*

*Antoine de Saint-Exupéry*



*Sans dire un mot...*